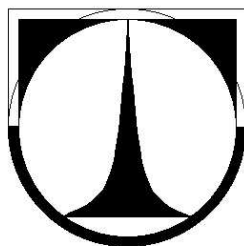


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Liberec 2011

Bc. Jakub Láška

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: N 2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 1802T007 – Informační technologie

**Disperzibilita železných nanočástic k reduktivní
dehalogenaci in-situ**

**Dispersibility of iron nanoparticles for reductive
dehalogenation in-situ**

Diplomová práce

Autor: **Bc. Jakub Láška**

Vedoucí DP: Ing. Bc. Štěpánka Klímková

V Liberci 18. 5. 2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub LÁSKA**
Osobní číslo: **M08000212**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Informační technologie**
Název tématu: **Disperzibilita železných nanočástic k reduktivní dehalogenaci in-situ**
Zadávající katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proved'te rešerši v souvislosti s daným tématem
2. Proved'te sérii laboratorních sedimentačních experimentů s různě stabilizovanými nanočásticemi
3. Vytvořte vhodný program pro snadné a rychlé zpracování dat získaných sedimentačními experimenty
4. Vyhodnoťte, graficky zpracujte a popište výsledky experimentů
5. Posuďte vhodnost testovaných suspenzí v souvislosti reálnou aplikací

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé DP a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval své vedoucí, spolupracovníkům a všem přátelům, kteří mi pomáhali při vypracování a vyhodnocování výsledků uveřejněné v této diplomové práci.

Především děkuji Ing. Bc. Štěpánce Klímkové, která byla zadavatelkou mé práce a díky níž jsem měl možnost rozšířit svoje obzory a obohatit své znalosti v oboru sanačních technologií. Děkuji jí za pomoc při laboratorních experimentech a následném vyhodnocování a interpretaci výsledků, ale především za milý přístup, vstřícnost a trpělivost.

V neposlední řadě bych rád poděkoval také svým rodičům za jejich podporu a trpělivost, které mi umožnily studovat.

Abstrakt

Vlastnosti nanočástic elementárního železa (nZVI) využitelných pro odstraňování chlorovaných rozpouštědel z horninového prostředí je třeba optimalizovat. Účinnost nZVI lze podpořit vhodnou povrchovou úpravou.

Hlavním cílem diplomové práce bylo posoudit pomocí speciální sedimentační aparatury disperzibilitu nanočástic, které byly upraveny různými stabilizačními činidly a určit nejvhodnější suspenzi vzhledem k reálné aplikaci.

V rámci praktické části byla vhodně upravena metodika sedimentačních experimentů. Velkým přínosem bylo vyvinutí programu pro rychlou úpravu naměřených dat. Celkem bylo otestováno osm různých suspenzí. Nadějně výsledky vykazovaly nanočástice stabilizované komerčním přípravkem zvaným Ferrokon, polyakrylátem sodným a arabskou gumou. Dále bylo zjištěno, že přídavek řepkového oleje příliš neovlivňuje disperzibilitu suspenze. Z hlediska využitelnosti je nejvhodnějším stabilizátorem arabská guma, která je šetrná pro životní prostředí.

Klíčová slova: nanočástice, nZVI, sedimentace, disperzibilita, Delphi

Abstract

The optimization of the properties of nanoscale zero-valent iron (nZVI), which is usable for the removal of chlorinated solvents from the rock environment, is needed. The efficiency of nZVI can be supported by a suitable surface modification.

The main aim of the diploma work was to assess dispersibility of the variously surface-modificated nanoparticles using the special sedimentation aparature and to appoint the most convenient suspension with regard to a real application.

The methods of sedimentation experiments was appropriately adjusted within the practical part. The good benefit was the developement of the program for the quick adjustement of measured data. All in all eight different suspensions were tested. The nanoparticles stabilized by commercial agent Ferrokon, sodium polyacrylate and arabic gum showed promising data out. It was also stated that rape oil addition does not have deep effect on suspension disperzibility. With respect to usability, the most convenient stabilizator is environmentally friendly arabic gum.

Key words: nanoparticles, nZVI, sedimentation, dispersibility, Delphi

Seznam použitých zkratk a termínů

CMC	...	carboxymethyl celuloza
DCE	...	dichlorethen
Ex-situ	...	odborný termín pocházející z latiny, který by se dal přeložit jako „mimo místo“
In-situ	...	odborný termín pocházející z latiny, který v překladu znamená „na místě“
nZVI	...	nanočástice elementárního železa (nanoscale zero valent iron)
PAS	...	polyakrylát sodný
PCE	...	tetrachlorethen
PEG	...	polyethylenglykol
PEO	...	polyoxyethylen
TCE	...	trichlorethen
VC	...	vinylchlorid

Seznam obrázků

Obr. 1:	Laboratorní dispergátor od firmy NANO IRON, s. r. o.	18
Obr. 2:	Strukturní vzorec PCE	19
Obr. 3:	Strukturní vzorec TCE	21
Obr. 4:	Strukturní vzorce DCE: a) 1,1-DCE b) cis-1,2-DCE c) trans-1,2-DCE	22
Obr. 5:	Strukturní vzorec VC	24
Obr. 6:	Strukturní vzorec ethenu	25
Obr. 7:	Strukturní vzorec chlorbenzenu	26
Obr. 8:	Strukturní vzorec pentachlorbenzenu	27
Obr. 9:	Strukturní vzorec hexachlorbenzenu	28
Obr. 10:	Fáze procesu usazování (S - suspenze, F – vyčištěná tekutina, K - kal)	30
Obr. 11:	K definici rychlosti usazování částice v_p	31
Obr. 12:	Plošná (F_A) a objemová síla (F_V).....	31
Obr. 13:	Schéma a fotografie sedimentační aparatury	33
Obr. 14:	Průběh sedimentace zachycen v sedimentační křivce (neupravené)	34
Obr. 15:	Laboratorní váhy EG 420 a koncovka DIN 5	34
Obr. 16:	Zapojení DIN 5 na RS 232	35
Obr. 17:	Redukce DIN5/RS232 a RS232/USB.....	36
Obr. 18:	Program na snímání dat z vah.....	37
Obr. 19:	Program na zpracování dat z vah.....	38
Obr. 20:	Problém s váhami při velkých změnách hodnot (prudký průběh)	39
Obr. 21:	Redukce nadbytečných záznamů	39
Obr. 22:	Automatické nalezení začátku pokusu (poměry je nutno brát s rezervou)	40
Obr. 23:	Panel na redukci nadbytečných záznamů	41
Obr. 24:	Odstranění hodnot vzniklých z otřesů	41
Obr. 25:	Složení suspenzí.....	43
Obr. 26:	Různé typy sedimentačních křivek.....	46
Obr. 27:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných arabskou gumou.....	47
Obr. 28:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí arabské gumy (hodnoty v minutách)	48
Obr. 29:	Fotografie sedimentačního experimentu se suspenzí železných nanočástic stabilizovaných pomocí arabské gumy po 20-ti hodinách.....	48
Obr. 30:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných celulosou	49
Obr. 31:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí celulosy	49
Obr. 32:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných celulosou II	50
Obr. 33:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí celulosy II (hodnoty v minutách).....	50
Obr. 34:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných celulosou II s olejem	51
Obr. 35:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí celulosy II s olejem (hodnoty v minutách)	52
Obr. 36:	Stav sedimentace po 3 hodinách – celuloza II a celuloza II s olejem	52
Obr. 37:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných Ferrokonem	53
Obr. 38:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí Ferrokonu (hodnoty v minutách)	54
Obr. 39:	Stav sedimentace po 3 a 20-ti hodinách.....	54
Obr. 40:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných polyethylenglykolem	55
Obr. 41:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí polyethylenglykolu (hodnoty v minutách).....	55

Obr. 42:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných Nanoferem 25	56
Obr. 43:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí Nanoferu 25 (hodnoty v minutách).....	57
Obr. 44:	Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných Nanoferem 25S	58
Obr. 45:	Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí Nanoferu 25S (hodnoty v minutách)	59
Obr. 46:	Stav sedimentace po 20-ti hodinách	59
Obr. 47:	Sedimentační křivky nanočástic stabilizovaných různými činidly	60

Obsah

Zadání práce	2
Prohlášení	3
Poděkování	4
Abstrakt	5
Abstract	6
Seznam použitých zkratk a termínů	7
Seznam obrázků	8
Obsah	10
1 Úvod	12
2 Teoretický rozbor	13
2.1 Nanoželezo	13
2.1.1 Zdravotní rizika	14
2.1.2 Povrchová úprava	14
2.1.3 Látky použité na povrchovou úpravu	15
Celulosa	15
Carboxymethylcelulosa (CMC)	15
Guarguma	16
Arabská guma	16
Polyethylenglykol (PEG, PEO)	17
Polyakrylát sodný	17
2.1.4 Nanofer	18
2.1.5 Dispergace	18
2.2 Kontaminanty – chlorované etheny a chlorované benzeny	19
2.2.1 Tetrachlorethen (PCE)	19
2.2.2 Trichlorethen (TCE)	21
2.2.3 Dichlorethen (DCE)	22
2.2.4 Vinylchlorid (VC)	24
2.2.5 Ethen	25
2.2.6 Chlorbenzen	26
2.2.7 Pentachlorbenzen	27
2.2.8 Hexachlorbenzen	28
2.3 Sedimentační analýza	29
2.3.1 Rychlost sedimentace	30
2.3.2 Vliv různých faktorů na průběh usazování	31
Vliv stěn zařízení na usazování	32
Vliv tvaru částice	32
Vliv koncentrace částic v suspenzi	32
3 Praktická část	33
3.1 Sedimentační aparatura	33
3.1.1 Laboratorní váhy EG 420	34
3.1.2 Realizace zapojení	35
DIN 5	35
RS 232	35
USB	36
Redukce RS 232/USB	36
3.1.3 Program na snímání dat z vah EG 420	37

3.2	Program na zpracování dat z vah EG 420.....	38
3.3	Příprava suspenzí	43
3.4	Pracovní postup.....	45
4	Výsledky a diskuze.....	46
4.1	Arabská guma	47
4.2	Celulosa	49
4.3	Celulosa II.....	50
4.4	Celulosa II s olejem	51
4.5	Ferrokon.....	53
4.6	PEG.....	55
4.7	Nanofer 25	56
4.8	Nanofer 25S	58
4.9	Celkové porovnání všech testovaných suspenzí.....	60
5	Závěr.....	61
6	Reference.....	62
7	Přílohy	63
	Příloha A (Fotodokumentace).....	63
	Příloha B (Uživatelský návod k vyvinutému softwaru).....	65

1 Úvod

Rozvoj průmyslu zapříčinil skutečnost, že se do životního prostředí dostaly látky, které nemají v přírodě přirozený původ, anebo se v ní přirozeně vyskytují v mnohem nižších koncentracích. Zejména během období komunismu docházelo v České republice ke znečišťování podzemních vod, horninového prostředí i ovzduší a tato problematika se nijak neřešila. Změna se dostavila v 90. letech minulého století, kdy se kromě prevence znečištění dostala do popředí otázka řešení starých ekologických zátěží. Takto došlo i k rozvoji nových více či méně efektivních sanačních metod.

Jedna z těchto inovativních sanačních metod je založena na využití nanočástic elementárního železa a za určitých podmínek může být vhodná k odstraňování chlorovaných organických rozpouštědel, zejména karcinogenních chlorovaných ethenů z horninového prostředí. Nanočástice mají specifické výhody oproti již v minulosti k tomuto účelu využívaným makroskopickým železným pilinám. Jako hlavní výhody nZVI lze jmenovat mobilitu horninovým prostředím a vyšší reaktivitu plynoucí z mnohem většího měrného povrchu nanočástic ve srovnání s pilinami. Velkou předností této chemické sanační metody je to, že železo je kov, který se v přírodě vyskytuje v poměrně velkém množství, a tak je pro ni prakticky netoxický.

Vysoká reaktivita nanoželeza, která je spolu s vysokou mobilitou jeho největší předností, je zároveň i problémem. U čerstvě vyrobeného nanoželeza dochází k poměrně rychlé povrchové oxidaci, která způsobuje snížení reduktivních účinků. Snahou je vytvořit stabilní koloidní suspenzi železných částic, která zabrání jejich vzájemné agregaci a zároveň omezí jejich sklon k nežádoucím reakcím. Většinou jsou částice stabilizovány pomocí vodného roztoku makromolekulární látky.

Fyzikální a chemické vlastnosti suspenzí železných nanočástic je možné testovat analyticky nebo pomocí experimentálních metod. V případě experimentálních metod lze například posuzovat reaktivitu, mobilitu nebo disperzibilitu nZVI.

V mé diplomové práci jsem se zaměřil na testování disperzibility různě povrchově upravených železných nanočástic. K tomuto účelu byla využita sedimentační aparatura vyvinutá na Technické univerzitě v Liberci. Pomocí této aparatury spolu s optimalizací metodiky sedimentačních pokusů pomocí nově vytvořeného softwaru na úpravu dat bylo realizováno několik sedimentačních pokusů. Cílem bylo posoudit, která z testovaných suspenzí je nejvhodnější z hlediska případné reálné aplikace.

2 Teoretický rozbor

2.1 Nanoželezo

Nanotechnologiemi rozumíme použití materiálů a struktur s alespoň jedním rozměrem v rozsahu jednotek až stovek nanometrů. Nanotechnologie však není pouhé použití materiálů, které jsou zmenšeninou struktur existujících v mili- či mikrorozměrech. Důležité je, že nanomateriály díky svým rozměrům a uspořádání získávají nové fyzikální, chemické či biologické vlastnosti. Toto vyplývá z faktu, že rozměry těchto částic jsou tak malé, že dokáží ovlivňovat, řídit či reagovat s okolním prostředím na úrovni jednotlivých atomů či molekul. Mezi nanomateriály, které lze využít k ochraně nebo remediaci životního prostředí lze jmenovat: nanočástice či nanokrystaly, nanovrstvy, nanofiltry, nanotrubičky, atd.

Nanočástice jsou tvořené desítkami až tisíci atomy o výsledné velikosti většinou do 100 nm. Nanovrstvy jsou vrstvy o tloušťce několika atomů, které jsou nanesené na materiály větších rozměrů. Nanotrubičky mají specifické chemické, mechanické a elektromagnetické vlastnosti. Avšak jejich hojné využití je limitováno vysokými výrobními náklady.

Nanočástice nulmocného neboli elementárního železa (nZVI = nanoscale zero-valent iron), mají specifické reduktivní (např. reduktivně dechlorační) a migrační vlastnosti (velká mobilita) využitelné při sanacích znečištěného podzemního prostředí. Využití železných nanočástic při *in-situ* sanaci probíhá vtlačáním suspenze, kterou tvoří nZVI a vodný roztok, přímo do horninového prostředí. Vodný roztok může obsahovat povrchově aktivní, případně disperzibilní látky nebo oleje, které podporují transport nanočástic prostředím a jejich reaktivitu se specifickými kontaminanty. Reakce nanočástic, jejichž princip spočívá v oxidaci železa v základním oxidačním stavu na stav dvou až třímocný, vedou k odbourání určitých kontaminantů, například chlorovaných uhlovodíků (tzv. reduktivní dechlorace), nebo k imobilizaci těžkých kovů v podzemních vodách. Redukcí těchto kontaminantů vznikají netoxické nebo podstatně méně toxické sloučeniny. [1,2]

2.1.1 Zdravotní rizika

Železo je kovový prvek, který je velmi rozšířený na celé zemi a zároveň i hojně zastoupený ve vesmíru. Vyskytuje se přirozeně v půdě a horninovém prostředí v poměrně velkém množství. Je prakticky netoxický, což je velká výhoda pro reálné sanační aplikace.

Při práci s nanočásticemi se důkladně dbá na bezpečnost, jelikož mohou být zdraví škodlivé. Některé nanočástice jsou tak malé, že při kontaktu s lidskou pokožkou mohou proniknout skrz póry do těla, kde v krevním řečišti způsobují ucpání vlásečnic. Práškové částice mohou být snadno inhalovány a způsobují poškození plic. Nyní už víme, že z plic jsou schopny pronikat dále do krevního oběhu a následně do jednotlivých orgánů. Další studie uvádějí, že nanotrubice vykazují obdobné toxikologické vlastnosti jako azbest, který může způsobit rakovinu plic. Při sanačních aplikacích se však téměř výhradně používají železné suspenze.

2.1.2 Povrchová úprava

U nanočástic elementárního železa dochází k povrchové oxidaci, která způsobuje snížení redukčních účinků. Vlivem této oxidace dochází i ke změnám nábojů v povrchových vrstvách. Jednotlivé částice mají tendenci agregovat, a tak se snižuje jejich mobilita.

Pro použití železných nanočástic při procesu odbourávání chlorovaných rozpouštědel je ale nutné zachovat velkou reduktivní účinnost látky a zároveň i mobilitu. To jsou nezbytné vlastnosti pro umožnění transportu póry v horninovém prostředí až do místa kontaminace. Je tedy třeba zabránit nadměrnému shlukování nanočástic nebo jejich reakcím s horninou, kterou jsou transportovány. Po dopravení na místo musí mít částice ještě dostatek reaktivních sil pro degradaci kontaminantu.

Proto je v současné době snaha vytvořit stabilní koloidní suspenze železných částic, většinou pomocí přísadky vhodné makromolekulární látky. Požadavkem na tyto látky je, aby byly schopné pevně přilnout k povrchu částice, usnadnily dopravu nanočástic horninovým prostředím a po transportu na cílové místo neomezovaly reaktivitu s kontaminanty.

V současné době je již dokončeno, nebo probíhá několik výzkumů s různými typy látek, z jejichž výsledků jsou patrné zlepšené vlastnosti železných nanočástic, které byly těmito látkami povrchově upraveny.

2.1.3 Látky použité na povrchovou úpravu

Námi použité látky pro laboratorní pokusy vycházely z požadavku na cenovou dostupnost a ekologickou nezávadnost. S ohledem na předešlé uskutečněné pokusy byly zvoleny nakonec tyto látky.

Celulosa

Celulosa (starším názvem též buničina) je polysacharid sestávající se z beta-glukosy. Celulosa je hlavní stavební látkou rostlinných primárních buněčných stěn a spolu s ligninem se podílí na stavbě sekundárních buněčných stěn. Jedná se o nejrozšířenější biopolymer na zemském povrchu. Její struktura je tvořena nerozvětvenými řetězci D-glukosy. Dlouhé nevětvené polymery celulosy v buněčných stěnách rostlin vytváří vyšší struktury – tzv. mikrofibrily. Vazby mezi řetězci jsou pro většinu živočichů, v jejich trávicím traktu nestravitelné a tvoří část potravy známou pod označením vláknina.

Celulosa je v přírodě přirozenou součástí rostlin, hub apod., proto nemá žádný negativní vliv na zdraví člověka a přírodu. [3]

Carboxymethylcelulosa (CMC)

Chemicky upravená celulosa. Využívá se především v potravinářském průmyslu, kde figuruje pod označením E466. Její přidávání je povolené téměř do všech potravinářských výrobků a uplatnění našla zejména jako zahušťovadlo a stabilizátor (např. zmrzlina). Dále se v menší míře používá i pro ošetření povrchu ovoce a zeleniny, ale také v papírenském a textilním průmyslu. Můžeme ji najít i v mnoha dalších produktech jako zubní pasta nebo lubrikanty na vodní bázi.

Vzhledem k tomu, že se hojně využívá v potravinářském průmyslu, můžeme mluvit o její nezávadnosti vůči životnímu prostředí. [3]

Guarguma

Guma guar nebo také guaranová guma je polysacharid s velkou viskozitou vyráběný ze semen rostliny *Cyamopsis tetragonolobus*. Je velmi vhodná pro použití jako zahušťovadlo při přípravě potravinářských krémů, instantních polévek, omáček a podobně.

V přiměřeném množství nemá žádné negativní účinky na lidský organismus a je známá též pod označením E412. Při použití jako přídatná látka v potravinách může způsobovat alergii. [3]

Arabská guma

Arabská guma je pryskyřice získávaná z mízy některých druhů akácií (*Acacia senegal* a *Acacia seyal*), které rostou v severní Africe. Hlavním producentem této suroviny je Súdán. Velký význam má v potravinářství a lékařství. Jde o dobře stravitelnou směs sacharidů a glykoproteinů, která je v potravinářství využívána jako stabilizátor (E 414).

Arabská guma se používá především jako stabilizátor do nápojů. Dále nalézá uplatnění v lékařství nebo jako lepidlo na poštovních známkách a papírcích k balení tabáku či marihuany. Rovněž je součástí klovatiny nebo fixativu v malířství. Na počátku 20. století se používala v piktorialismu ve fotografických ušlechtilých tiscích. Dodnes se využívá v polygrafickém průmyslu k pogumování tiskových desek. V kultuře vykuřovadel slouží jako významné pojídlo tekutých látek, zejména éterických olejů. Drcená guma je součástí bylinných vykuřovadel, protože snadno přebírá vonné vlastnosti jiných látek. Arabská guma nemá vlastní výraznou vůni.

V přiměřeném množství nemá látka žádné nežádoucí účinky. U citlivých osob může ale vyvolat různé vyrážky. Při použití jako přídatná látka v potravinách může způsobovat alergii. [3]

Polyethylenglykol (PEG, PEO)

Polyethylenglykol (PEG), též známý jako polyethylenoxid (PEO) nebo polyoxyethylen (POE), je komerčně nejvýznamnějším polyethenem. Jako PEG, PEO nebo POE se označuje oligomer nebo polymer ethylenoxidu. Všechny tři názvy jsou chemicky synonymní, ovšem historicky se jako PEG označují oligomery a polymery s molární hmotností do 20 000 g/mol, jako PEO polymery s molární hmotností nad 20 000 g/mol a POE polymery libovolné molární hmotnosti. PEG a PEO jsou kapaliny nebo nízkotající tuhé látky, v závislosti na molární hmotnosti. PEG se připravuje polymerizací ethylenoxidu a je komerčně dostupný v široké škále molárních hmotností, od 300 g/mol do 10 000 000 g/mol. Zatímco PEG a PEO s různou molární hmotností mají různé oblasti použití a také různé fyzikální vlastnosti (např. viskozitu) a jejich chemické vlastnosti jsou skoro stejné. Různé formy PEG se využívají také jako iniciátory polymerizačního procesu. PEG je rozpustný ve vodě, methanolu, benzenu, dichlormethanu, nerozpustný v diethyletheru a hexanu. Slučuje se s hydrofobními molekulami za vzniku neiontových tenzidů.

PEG může potenciálně obsahovat toxické nečistoty, například ethylenoxid nebo 1,4-dioxan. PEG je nefrotoxický (toxický pro ledviny), aplikuje-li se na poškozenou kůži.

Polyakrylát sodný

Polyakrylát sodný (PAS, angl. sodium polyacrylate) je hygroskopický syntetický polymer s neobyčejnými schopnostmi absorbovat velké množství vody. Používá se v dětských plenkách a dříve se používal i v tamponech.

Pro lidský organismus je prakticky netoxický, je pouze dráždivý při vniknutí do očí. Při přímém styku s kůží nelze sice vyloučit dráždění, ale toto nehrozí v dětských plenkách, protože tam k přímému kontaktu polyakrylátu s kůží nedochází. Určité nebezpečí bylo prokázáno při jeho využití v menstruačních tamponech. Při této aplikaci vyvolával infekční onemocnění, známé jako „syndrom toxického šoku“ (toxic shock syndrome, TSS). Název je to poněkud zavádějící, protože nejde o toxický účinek polyakrylátu, ale bakteriálního toxinu, který uvolňují zlaté stafylokoky. Ty mají při aplikaci tamponu uvnitř těla ideální podmínky k množení. Proto byly tampony s polyakrylátem sodným zakázány.

2.1.4 Nanofer

Vývojem nových typů železných nanočástic NANOFER se zabývali výzkumníci v Centru pro výzkum nanomateriálů na Univerzitě Palackého v Olomouci. Na vývoji nanočástic se také podílelo pracoviště TUL formou projektu AV ČR v rámci programu „Nanotechnologie pro společnost“. Nanočástice jsou připravovány redukcí v plynné fázi z oxidu železitého [8]. Velikost nanočástic včetně tloušťky a složení oxidické vrstvy je možné volit v závislosti na reakčních podmínkách v redukční peci (teplotě, tlaku, době zdržení, obsahu vodíku nebo inertního plynu). Zásadní vliv má i typ prekursoru a roztok, v němž je čerstvě vyrobené železo dispergováno. Nyní jsou některé druhy nanočástic NANOFER vyráběny firmou NANO IRON s.r.o. a jsou komerčně dostupné [4,5].

2.1.5 Dispergace

Nanoželezo je dodáváno ve formě práškových částic uzavřených v kovové nádobě pod inertní ochrannou atmosférou. Tento způsob uchovávání práškového železa je nutný vzhledem k tomu, že práškové nanoželezo s atmosférickým kyslíkem prudce reaguje - oxiduje. Tyto částice jsou prostřednictvím dispergátoru (viz Obr. 1) převedeny do roztoku se stabilizačním činidlem, ve kterém jsou dispergovány při vysokých otáčkách. Vše probíhá v inertní atmosféře.



Obr. 1: Laboratorní dispergátor od firmy NANO IRON, s. r. o.

2.2 Kontaminanty – chlorované etheny a chlorované benzeny

Chlorované etheny patří do skupiny látek, které jsou schopny se hromadit v živočišné i lidské tukové tkáni, odkud jejich cesta často vede do vajec ptáků nebo mateřského mléka savců. Ve větších koncentracích mohou být příčinou vzniku nádorových onemocnění či vést ke zhoršené reprodukci. Chlorované etheny patří mezi jedny z nejčastějších kontaminantů podzemní vody. V přírodě se odbourávají poměrně dlouho a tak mohou způsobit dlouhodobé poškození životního prostředí. [1]

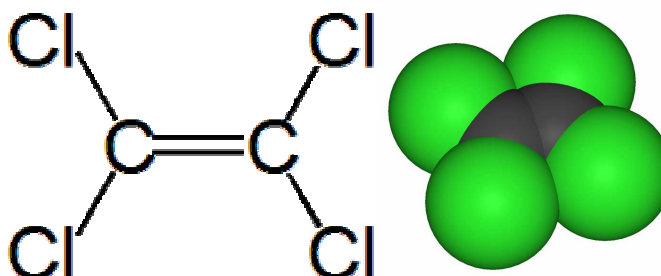
Chlorované benzeny jsou pro životní prostředí velmi nebezpečné, jsou perzistentní a mají schopnost bioakumulace. Patří mezi karcinogeny a také mohou ohrozit vývoj plodu v těle matky. Případně mohou poškozovat vnitřní orgány jako například játra a ledviny.

2.2.1 Tetrachlorethen (PCE)

Vzorec	Molární hmotnost	Hustota
C_2Cl_4	165,8 g/mol	1,622 g/cm ³

Rozpustnost ve vodě	Bod tání	Bod varu
0,015 g/100 ml (20 °C)	-19°C (254 K)	121,1°C (394 K)

Tab.1: Základní vlastnosti PCE



Obr. 2: Strukturní vzorec PCE

Látka, známá též pod názvy perchloethen nebo perchlorethylen, byla syntetizována v roce 1821 Michaelem Faradayem. Uplatnění našla zejména jako čistící prostředek při metodě suchého čištění, kde nahrazuje do té doby nejpoužívanější tetrachlormethan, a dále také jako rozpouštědlo mnohých organických látek.

Maximální výrobní kapacity tetrachlorethenu bylo dosaženo v 90. letech, kdy se této látky ročně vyprodukovalo množství až 1 Mt. Od té doby výroba klesá, hlavně díky zlepšeným recyklačním postupům, které dovolují snižovat výrobní kapacity této látky. Průmyslové podniky vykazují stále vysokou spotřebu této látky, která je nejrozšířenějším chlorovaným uhlovodíkem, používaným převážně jako nezastupitelné odmašťovadlo.

Tetrachlorethen, také označovaný jako perchlorethen, je bezbarvá kapalina, která je těkavá, velmi stabilní a nehořlavá. Přestože byl PCE poprvé syntetizován již v roce 1821 jeho komerční průmyslová výroba začala až na začátku 20-tých let minulého století, kdy začal nahrazovat toxičtější tetrachlormethan. Jeho produkce se od té doby stále zvyšovala až do 80. let, hlavně díky svému použití v čištění oděvů. V současnosti stále více než 80% chemických čistíren PCE používá. Díky lepším technologiím se však více než 95% použitého PCE se recykluje a tím jeho produkce pomalu klesá.

PCE je známý jako prostředek používaný pro chemické čištění oděvů. Dále se používá jako přípravek k odmašťování kovových součástí s velmi členitým povrchem před další povrchovou úpravou nebo odstraňování nátěrů. Kvůli nešetrnému užívání zůstalo mnoho kontaminovaných míst. [1]

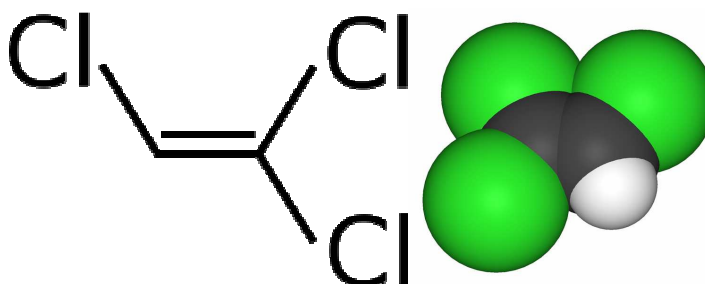
Tetrachlorethen je karcinogenní a tlumí centrální nervový systém. Do lidského těla může vstupovat přes dýchací ústrojí nebo kůži, pro kterou je nebezpečný, protože v ní rozpouští tuky a činí jí suchou a zranitelnou. Při opakovaném styku se mohou vytvořit i kožní záněty. V přírodě se prakticky netvoří. Tetrachlorethylen je běžným kontaminantem půdy. Vzhledem k jeho mobilitě v podzemní vodě, nízkourovňové toxicitě a vysoké hustotě (vyšší než hustota vody) je jeho odstraňování mnohem složitější než u úniků ropy.

2.2.2 Trichlorethen (TCE)

Vzorec	Molární hmotnost	Hustota
C_2HCl_3	131,39 g/mol	1,46 g/cm ³

Rozpustnost ve vodě	Bod tání	Bod varu
0,128 g/100 ml (25 °C)	-73°C (200 K)	87,2°C (360 K)

Tab.2: Základní vlastnosti TCE



Obr. 3: Strukturní vzorec TCE

Další z řady chlorovaných rozpouštědel je trichlorethen. V průmyslu se začal prosazovat hlavně díky své nehořlavosti a brzy se stal široce rozšířenou látkou. Kromě čištění a odmašťování se používal také v potravinářském průmyslu při extrakci olejů a v medicíně jako účinné anestetikum. Jeho používání bylo velmi omezeno Montrealským protokolem a dnes se používá v odůvodněných případech pouze jako odmašťovadlo.

Je to bezbarvá, čirá kapalina, která je nehořlavá, se sladkým zápachem. Má silný narkotický účinek a naopak malý dráždivý účinek.

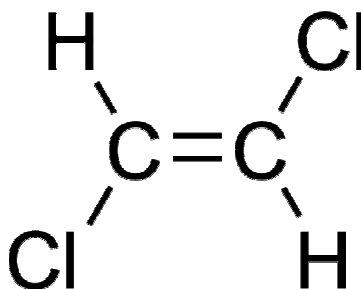
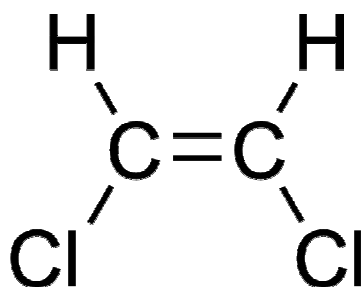
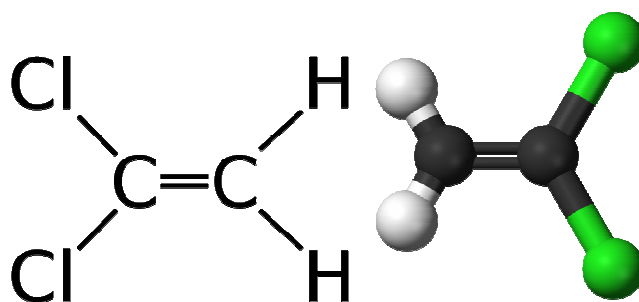
Trichlorethen se používá jako efektivní rozpouštědlo pro řadu organických materiálů. Nejříve byl využíván v potravinářském průmyslu pro získání rostlinných olejů z rostlinných materiálů, jako sója, kokos a palmy. Později se začal používat i v chemickém průmyslu pro výrobu čistících a odmašťovacích prostředků, rozpouštědel tuků, olejů a vosků. Za zmínku stojí i průmysl strojní, kde se využíval pro odmašťování kovů. Od poloviny 20. století poptávka po TCE začala klesat. Vše vyústilo Montrealským protokolem, kde bylo jeho použití téměř zastaveno.

Tato látka je svým způsobem návyková a může způsobovat nespavost, vyrážky a při vniknutí do oka je nebezpečná pro rohovku. K otravám dochází převážně vdechováním par a může se vstřebávat i přes kůži. Je toxický a rakovinotvorný. Již byly zaznamenány zejména případy rakoviny jater a ledvin. [7]

2.2.3 Dichlorethen (DCE)

Izomery	Vzorec	Molární hmotnost	Hustota	Bod tání	Bod varu
1,1-DCE	$C_2H_2Cl_2$	96,94 g/mol	1,213 g/cm ³	-122°C	32°C
<i>cis</i> -1,2-DCE	$C_2H_2Cl_2$	96,95 g/mol	1,28 g/cm ³	-81°C	60,3°C
<i>trans</i> -1,2-DCE	$C_2H_2Cl_2$	96,95 g/mol	1,26 g/cm ³	-81°C	47,5°C

Tab.3: Základní vlastnosti DCE



Obr. 4: Strukturní vzorce DCE: a) 1,1-DCE b) *cis*-1,2-DCE c) *trans*-1,2-DCE

Dělí se na 3 izomery: 1,1-dichlorethen, cis-1,2-dichlorethen a trans-1,2-dichlorethen. Je bezbarvý, těkavý, vysoce hořlavý s velmi silným zápachem a chemicky stálý. Má jen slabý narkotický účinek, ale o to silnější je jeho dráždivý účinek.

Používá se jako rozpouštědlo pro vosky, pryskyřice, tuky, polymery a laky. Je využíván jako meziprodukt při přípravě jiných chlorovaných rozpouštědel.

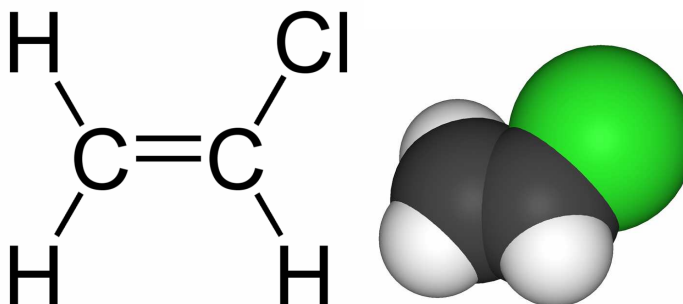
Dichlorethen je obecně zdraví škodlivá látka. Tato látka může do těla exponované osoby proniknout vdechnutím, požitím, ale i pokožkou. Zasažení může mít různé příznaky. Například poškození dýchacích orgánů nebo zvracení, nevolnosti a bolesti hlavy. Při větším zasažení může dojít až k poškození centrální nervové soustavy nebo poškození jater a ledvin. DCE je toxický, má narkotické a hepatotoxické účinky. Je karcinogenní nebo potenciálně karcinogenní. Vzhledem ke svému lipofilnímu charakteru mají tendenci se hromadit v sedimentech, v půdě a v biomase vodních organismů. V prostředí se odbourává velmi dlouho, a tak může způsobit dlouhodobé poškození životního prostředí. [7]

2.2.4 Vinylchlorid (VC)

Vzorec	Molární hmotnost	Hustota
C_2H_3Cl	62,498 g/mol	0,91 g/cm ³

Rozpustnost ve vodě	Bod tání	Bod varu
<i>nerozpustný</i>	-153,8°C (119,4 K)	-13,4°C (259,8 K)

Tab.4: Základní vlastnosti VC



Obr. 5: Strukturní vzorec VC

VC nebo též chlorethen, je jedovatý, při pokojové teplotě bezbarvý plyn nasládlé vůně.

Jelikož je velmi nebezpečný pro lidské zdraví, tak neexistují žádné konečné produkty. Používá se pouze jako meziprodukt. Zbytkový radikál C_2H_3 se nazývá vinyl a reakcí s chlorem vzniká vinylchlorid, jehož polymerací se vyrábí PVC (polyvinylchlorid). V České republice je monopolním výrobcem vinylchloridu PVC firma Spolana a.s. v Neratovicích.

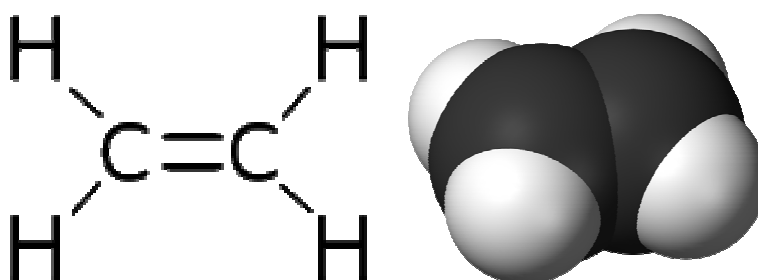
Vinylchlorid tlumí centrální nervový systém. Jeho inhalace má podobné účinky jako intoxikace alkoholem, tj. bolesti hlavy, závratě, poruchy koordinace, v některých případech může docházet až k halucinacím, bezvědomí a smrti způsobené zástavou dechu. Podle klasifikace americké agentury pro životní prostředí (U.S. EPA) je vinylchlorid mutagen a lidský karcinogen, který způsobuje specifický druh rakoviny jater tzv. angiosarkom. Může však způsobovat i další typy rakoviny, např. plic, mozku, lymfatického a krevního systému a centrální nervové soustavy. [7]

2.2.5 Ethen

Vzorec	Molární hmotnost	Hustota
C ₂ H ₄	28,05 g/mol	1,178 kg/m ³

Rozpustnost ve vodě	Bod tání	Bod varu
3,5 mg/100 ml (17 °C)	-169,2°C (104 K)	-103,7°C (169,5 K)

Tab.5: Základní vlastnosti ethenu



Obr. 6: Strukturní vzorec ethenu

Mezi chlorované etheny nepatří, ale je výsledným produktem PCE dechlorace. Je to plyn, který má příjemně nasládlou vůni a patří mezi nejjednodušší alkeny. Bývá obsažen v zemním a koksárenském plynu. K uspokojení stále rostoucí poptávky bylo nutné zvýšit počet výrobních zařízení po celém světě, zejména v zemích Perského zálivu.

Používá se k výrobě ethylenoxidu, polyethylenu a styrenu. V menší míře se vyrábí jako anestetikum. Vyskytuje se i v přírodě. U rostlin urychluje např. stárnutí květů, zrání plodů a opadávání listů.

Nemá žádné karcinogenní nebo mutagenní účinky. Vystavení nízkým koncentracím ethenu nemá žádné chronické účinky, ale produkuje stavy euforie. Zatímco vystavení vysokým koncentracím může způsobit přechodné následky jako únava, malátnost a bolesti hlavy, které však vznikají hlavně kvůli nedostatku kyslíku.

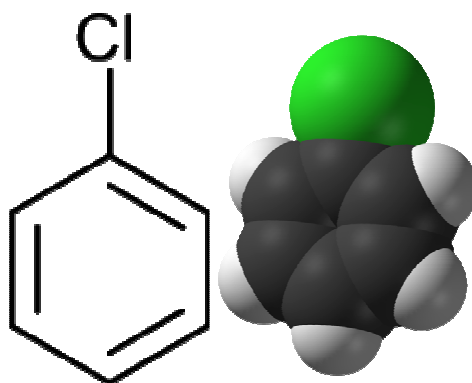
[1]

2.2.6 Chlorbenzen

Vzorec	Molární hmotnost	Hustota
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112,56 g/mol	1,11 g/cm ³

Rozpustnost ve vodě	Bod tání	Bod varu
zanedbatelná	-45°C (228 K)	131°C (404 K)

Tab.6: Základní vlastnosti chlorbenzenu



Obr. 7: Strukturní vzorec chlorbenzenu

Chlorbenzen je aromatická organická sloučenina se sumárním vzorcem $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Tato bezbarvá hořlavá kapalina je běžně používaným rozpouštědlem a také meziproduktem pro výrobu dalších chemikálií.

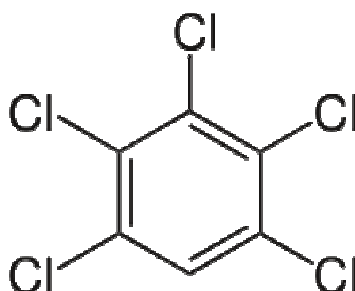
Chlorbenzen se dříve používal při výrobě některých pesticidů, zejména DDT reakcí s chloralem (trichloracetaldehydem), ale toto použití již není aktuální, vzhledem k výraznému omezení používání DDT. V určité době byl chlorbenzen hlavním prekurzorem při výrobě fenolu. [1]

2.2.7 Pentachlorbenzen

Vzorec	Molární hmotnost	Hustota
C_6HCl_5	250,34 g/mol	1,8 g/cm ³

Rozpustnost ve vodě	Bod tání	Bod varu
0,68 mg/L	86°C (359 K)	276°C (549 K)

Tab.7: Základní vlastnosti pentachlorbenzenu



Obr. 8: Strukturální vzorec pentachlorbenzenu

Pentachlorbenzen je chlorovaný aromatický uhlovodík, který se používal jako pesticid a zpomalovač hoření. Za běžných podmínek je pentachlorbenzen bílá nebo bezbarvá krystalická látka, rozpustná jen minimálně ve vodě.

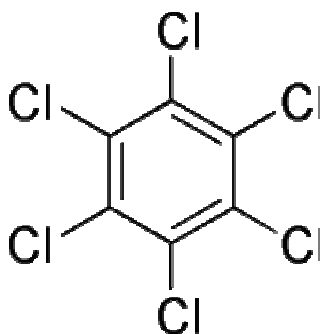
Používal se hlavně jako pesticid (fungicid) nebo jako zpomalovač hoření. Také se používal jako surovina pro výrobu dalšího pesticidu pentachlornitrobenzenu. V zemích EU se nyní pentachlorbenzen nevyrábí a jeho použití bylo v řadě zemí zakázáno. Pentachlorbenzen se do prostředí dostává výhradně vlivem lidské činnosti, např. z papíren, chemiček (výroba trichlorethylenu), železáren, ropných rafinerií, skládek odpadů, čistíren odpadních vod, spaloven odpadů. Vzniká také jako produkt degradace jiných aromatických chlorovaných uhlovodíků jako jsou hexachlorbenzen nebo lindan. [1]

2.2.8 Hexachlorbenzen

Vzorec	Molární hmotnost	Hustota
C_6Cl_6	284,8 g/mol	2,04 g/cm ³

Rozpustnost ve vodě	Bod tání	Bod varu
6,2 mg/L	231°C (504 K)	325°C (598 K)

Tab.8: Základní vlastnosti pentachlorbenzenu



Obr. 9: Strukturní vzorec hexachlorbenzenu

Hexachlorbenzen (HCB, perchlorbenzen) je chlorovaný aromatický uhloводík užívaný převážně jako pesticid. Hexachlorbenzen je syntetická (člověkem připravená) organická sloučenina. Za běžných podmínek jde o bílou krystalickou látku s typickým nepříjemným zápachem.

Pro životní prostředí je velmi nebezpečný, protože je perzistentní a má schopnost bioakumulace. Proto v potravním řetězci směrem k jeho vrcholu roste jeho koncentrace. Vysoké hladiny HCB byly proto naměřeny v tkáních predátorů, např. v dravých mořských rybách a savcích. Hexachlorbenzen je díky těkavosti, vysoké stabilitě a bioakumulativnosti schopen šířit se na velké vzdálenosti, například byl prokázán ve vzduchu, vodě a v tkáních zvířat a lidí žijících v Arktidě, ačkoli se tam nikdy nepoužíval.

Hexachlorbenzen může být vdechnut, spolknut a vstřebává se i pokožkou. U exponovaných lidí zvyšuje riziko onemocnění rakovinou (karcinogen). Ohrožuje vývoj plodu v těle matky, dráždí dýchací cesty a kůži, poškozuje játra, ledviny a štítnou žlázu. Narušuje funkce centrálního nervového systému. Mezinárodně je regulován Stockholmskou úmluvou a tzv. POPs protokolem k Mezinárodní úmluvě o znečištění ovzduší přesahujícím státní hranice (LRTAP). [7]

2.3 Sedimentační analýza

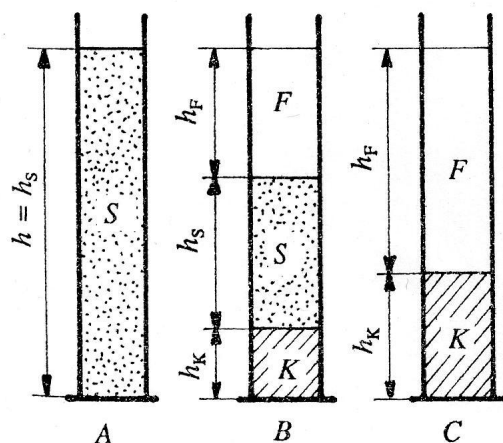
Usazováním neboli sedimentací myslíme děj, kdy působením objemové (hmotnostní) síly dochází k oddělení dispergovaných částic od tekutiny, ve které jsou částice umístěny (disperzní prostředí).

Objemová síla může být způsobena gravitačním zrychlením nebo odstředivým zrychlením. Potom je nutnou podmínkou, aby došlo k usazování, rozdíl hustot dispergovaných částic (pevná fáze, kapalina, plyn) a disperzního prostředí (kapalina, plyn). Při nulovém rozdílu těchto hustot nedochází k usazování a částice se v tekutině volně vznášejí (V případě působení magnetické nebo elektrostatické síly musí existovat rozdíl v magnetických nebo elektrostatických vlastnostech dispergovaných částic a dispergovaného prostředí). [6]

Disperze	Dispergovaná fáze	Disperzní prostředí
Suspenze	pevná fáze (částice)	kapalina, plyn
Emulze	kapalina (kapky)	kapalina
Mlha	kapalina (kapky)	plyn
Aerovaný systém (disperze)	plyn (bubliny)	kapalina

Pevné částice nemění svoji velikost a tvar, nebo naopak se může jejich tvar i velikost měnit vlivem dalšího souběžně probíhajícího procesu (např. krystalizace, sublimace, rozpouštění, chemická reakce). Plynné a kapalné částice (bubliny a kapky) se snadno deformují a může dojít k jejich koalescenci (spojování) či ke štěpení, takže je pravidlem, že v průběhu jejich usazování nastává změna jejich tvaru a velikosti.

Průběh sedimentace se dělí na tři fáze. První fáze suspenze je na samém počátku procesu, kdy všechny složky jsou v ideálním případě rovnoměrně rozmístěny v disperzním prostředí. V druhé fázi se tvoří sediment dispergované části a částečně je část suspenze stále ještě ve vznosu. Poslední stav je tvořen systémem, kdy jsou všechny pevné částice usazeny a disperzní prostředí (vyčištěná tekutina) a sediment jsou odděleny a suspenze vymizela. [6]



Obr. 10: Fáze procesu usazování (S - suspenze, F – vyčištěná tekutina, K - kal)

2.3.1 Rychlost sedimentace

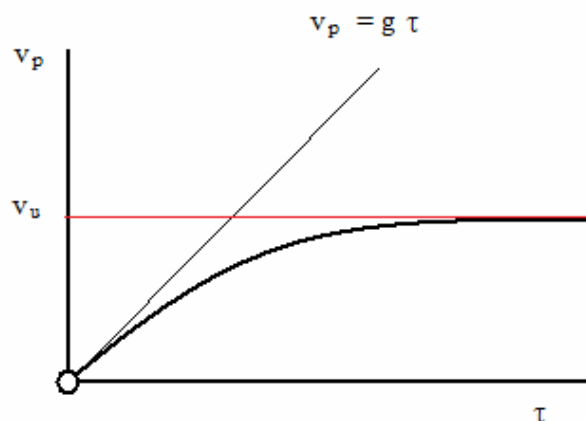
Rychlost usazování je dána velikostí, hmotností a tvarem částic, jejich hustotou, koncentrací v suspenzi, vlastnostmi disperzního prostředí (pohyblivost, směr pohybu) apod. V závislosti na směru pohybu disperzního prostředí se rozlišují základní případy, kdy působí buď odstředivé, nebo gravitační síly na usazované částice.

Pro simulaci sedimentace nanočástic v laboratorních podmínkách je dobré postupovat tak, aby byla zachována maximální podobnost s průběhem tohoto děje v přírodě. [6]

V úvahu tedy přichází gravitační usazování. V tomto případě je rychlost usazování dána v závislosti na rychlosti částic, odporu prostředí vůči pohybujícím se částicím a rychlostí disperzního prostředí. Obecný vztah rychlosti je dán vztahem:

$$v_p = v_f + v_u,$$

kde v_p je rychlost částic, v_u je rychlost usazování a v_f je rychlost tekutiny.



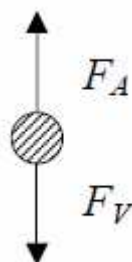
Obr. 11: K definici rychlosti usazování částice v_p

Rychlost sedimentace nanočástic souvisí zejména s jejich velikostí (rychlostí jejich agregace), a proto je možné z rychlosti sedimentace odvodit a posoudit určité vlastnosti železných nanočástic. U hrubých disperzí je možno provádět sedimentační analýzu v gravitačním poli. Částice dostatečně velké hmotnosti působením gravitačního pole sedimentují a v systému se tak po určité době ustaví rovnovážné rozdělení částic.

2.3.2 Vliv různých faktorů na průběh usazování

V případě ideálního usazování, bychom museli uvažovat, že všechny částice mají kulový tvar a vzájemně se jednotlivé částice neovlivňují, tj. že jejich koncentrace v suspenzi je malá. Rovněž v reálném případě nelze zanedbat vliv stěn a usazování souboru různě velkých částic (polydisperzní soubor).

Při usazování v reálné tekutině působí na částice síly, které ovlivňují jejich rychlost. Pokud je rychlost částice konstantní a ustálená, je výslednice sil F_A (plošná síla) a F_V (objemová síla) nulová. V případě, že rychlost usazování částic je neustálená, je výslednice sil F_A a F_V rovna součinu hmotnosti částice a derivaci její rychlosti podle času. [6]



Obr. 12: Plošná (F_A) a objemová síla (F_V)

Vliv stěn zařízení na usazování

Usazující se částice, vytlačují disperzní prostředí směrem vzhůru, které potom působí zase na částice a zpomaluje jejich usazení. Navíc částice v blízkosti stěn sedimentačního zařízení, jsou více zpomalovány z důvodu menší možnosti obtékání stoupající tekutinou. Významný vliv stěn na rychlost usazování se může projevit u laboratorního zařízení, zatímco u průmyslového zařízení nepřichází v úvahu. [6]

Vliv tvaru částice

Usazováním dochází k rovnováze sil a izolovaná částice zaujímá svou nejstabilnější polohu bez ohledu na způsob, jakým byla do disperzního prostředí vložena. V této poloze má částice minimální rychlost usazování kvůli vysokému součiniteli odporu částice. Například ploché nekulové částice jsou při usazování orientovány „naležato“ a během sedimentace vykonávají kývavý pohyb okolo své nejstabilnější polohy (viz. např. padání listu ze stromu). [6]

Vliv koncentrace částic v suspenzi

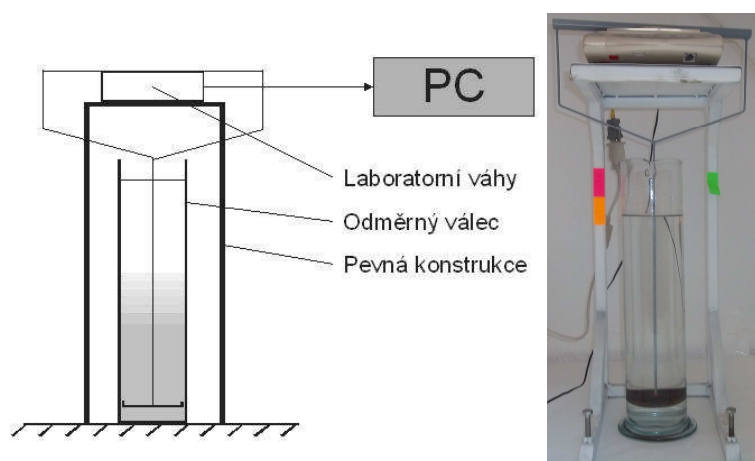
Vliv zvýšené koncentrace částic na usazování představuje složitý jev. Částice se vzájemně ovlivňují, a proto se mluví o rušeném usazování. Částice rozmístěné v usazováku v horizontálním směru sedimentaci zpomalují, vertikální uspořádání naopak sedimentační rychlost zvětšuje. Při sedimentaci železných nanočástic se zvyšující koncentrací se zvyšuje i pravděpodobnost jejich srážek, což napomáhá tvorbě větších agregátů, které sedimentují mnohem snáze než dispergované jemné částice. Průběh sedimentace nZVI je tedy silně ovlivněn množstvím a koncentrací nadávkované suspenze, a proto je potřeba při porovnávání rychlosti sedimentace různých typů různě upravených nanočástic věnovat velkou snahu stejnému dávkování.

Přirozenou sedimentaci pevných částic působením gravitace je možné urychlit použitím odstředivky (centrifugy), ve které se zkumavky pohybují po kruhové dráze. Působí tak na ně odstředivá síla, která je tím větší, čím větší rychlostí (vyšší kruhová rychlost) a delší dráhou se zkumavky pohybují. [6]

3 Praktická část

3.1 Sedimentační aparatura

Za účelem sledování průběhu sedimentace suspenzí různých železných nanočástic byla vyvinuta na Technické univerzitě v Liberci sedimentační aparatura. Zařízení reaguje na změny hmotnosti v závislosti na usazujícím materiálu v řádu setin gramů.

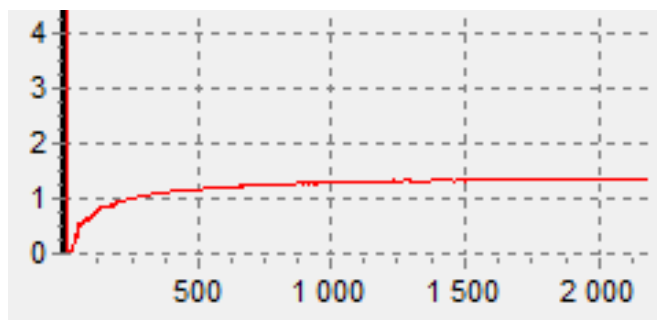


Obr. 13: Schéma a fotografie sedimentační aparatury

Aparatura se skládá z několika komponent a to z laboratorních vah EG 420, odměrného válce o objemu 2l, pevné konstrukce a závěsu zakončeného miskou. Laboratorní váhy registrují změny hmotnosti v důsledku množství dosedajících částic na misce. Miska se nachází v odměrném válci a je spojena s váhami závěsem. Laboratorní váhy jsou propojeny pomocí redukce s počítačem a pomocí vytvořeného programu jsou na výstupu čtena a ukládána data vah.

Průběh sedimentace je zároveň dokumentován pomocí fotoaparátu. Snímky jsou pořizovány v určitých intervalech a je takto snímán průběh sedimentace.

Výstupem tohoto zařízení jsou sedimentační křivky, které popisují průběh usazování. Ze sedimentačních křivek je patrný rychlý přírůstek usazeného materiálu na začátku pokusu, postupem času se proces usazování zpomaluje, až dojde k ustálenému stavu, či dokonce může dojít k jeho úbytku vlivem oxidace nanočástic.



Obr. 14: Průběh sedimentace zachycen v sedimentační křivce (neupravené)

3.1.1 Laboratorní váhy EG 420

Jedná se o velice přesné a oblíbené laboratorní váhy vyšší třídy s interní kalibrací. Váhy jsou napájeny přes síťový adapter. Maximální nosnost je 420 g a dílek je 0,001g. Váhy v novější verzi ke komunikaci s počítačem používají sériové rozhraní RS 232. Bohužel váhy ve školní laboratoři ARTEC jsou staršího data výroby a ke komunikaci používají konektor DIN5.



Obr. 15: Laboratorní váhy EG 420 a koncovka DIN 5

3.1.2 Realizace zapojení

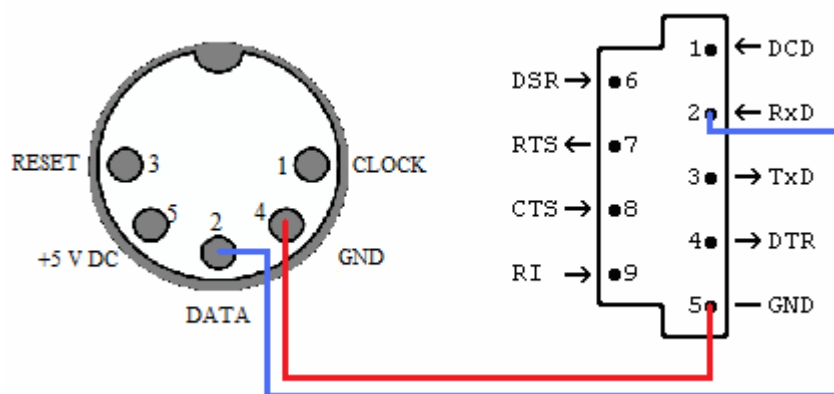
Pro realizaci spojení vah počítačem bylo nutno vyřešit problém s koncovkou DIN5, kterou bylo nutné zredukovat na sériové rozhraní RS 232 a pokud možno poté na USB. Redukce musela být vyrobena (dnes se prakticky nevyrábí).

DIN 5

Jedná se konektor, který se používal pro různé oblasti, z analogových signálů například gramofonové reproduktory nebo sluchátka, z digitálních signálů například MIDI nebo připojení počítačové klávesnice. V případě klávesnice byl později nahrazen standardem PS/2 a později i USB.

RS 232

Sériový port obsahuje pět vstupních signálů a tři výstupní signály na napětíové úrovni $\pm 12V$. Všechny výstupy obsahují ochranu proti zkratu omezením maximálního proudu většinou na 15mA. Sériový se jmenuje proto, že posílá data bit po bitu na rozdíl od paralelního, kde se naráz posílá více bitů (většinou osm). Výhodou sériového rozhraní je, že ke komunikaci s periferiemi je většinou potřeba jen tři vodičů (přijímaná a vysílaná data, zem). Počítače mívaly většinou dvě sériová rozhraní (COM 1 a COM 2), avšak v dnešní době se od sériového rozhraní ustupuje a je nahrazováno rozhraním USB. Některé dnešní PC už sériové rozhraní nemají a například u dnešních notebooků je to spíše vzácností.



Obr. 16: Zapojení DIN 5 na RS 232

Na obrázku 16 vidíme rozmístění jednotlivých pinů konektoru DIN 5 a RS 232. Pro naše účely nám postačí pouze RxD – přijímaná data, GND – zem a DATA – vysílaná data. Váhy jsou schopny data pouze vysílat, nejsou schopny je přijímat.

USB

USB (Universal Serial Bus) je univerzální sériová sběrnice. Můžeme ji označit za moderní způsob připojení periférií k počítači. Nahrazuje dříve používané způsoby připojení (sériový a paralelní port, PS/2, Gameport, apod.) pro běžné druhy periférií - tiskárny, myši, klávesnice, joysticky, fotoaparáty, modemy atd., ale i pro přenos dat z videokamer, čteček paměťových karet, MP3 přehrávačů, externích disků a externích vypalovacích mechanik.

Redukce RS 232/USB

Vzhledem k absenci rozhraní RS 232 na některých dnešních počítačích jsme se rozhodli RS 232 redukovat na USB. Byla použita redukce značky Prolific. Redukce vyžaduje instalaci ovladačů, neboť součástí redukce je čip, který se liší dle značky výrobce. Po instalaci ovladačů se USB chová tak, jako kdyby se jednalo o rozhraní RS 232.

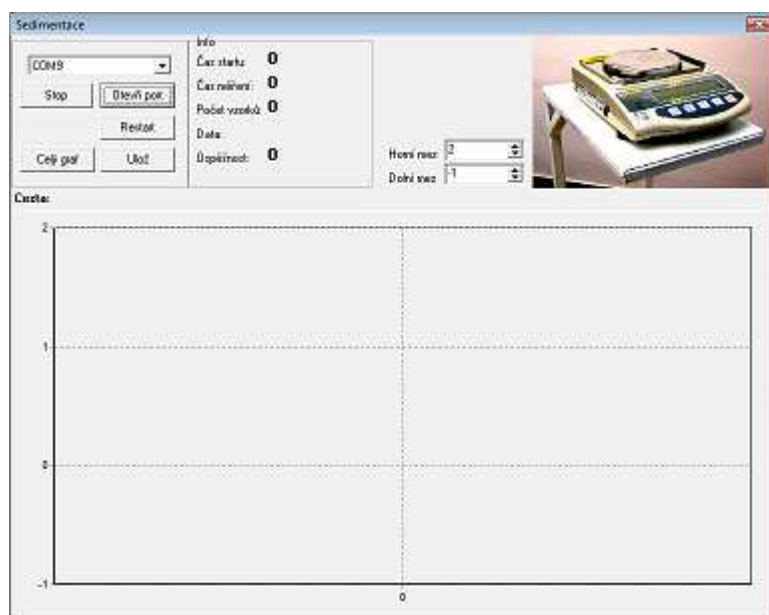


Obr. 17: Redukce DIN5/RS232 a RS232/USB

3.1.3 Program na snímání dat z vah EG 420

Jedná se o program, který čte data ze vstupu a zapisuje je do souboru dat, tak aby každý řádek tvořila příchozí hodnota, mezera a časový údaj, který vyjadřuje dobu přečtení hodnoty od spuštění snímání. Program je realizovaný ve vývojovém prostředí Delphi 7. Ve Windows se k portům přistupuje pomocí služeb systému. Při programování v Delphi nebo C++ Builder lze použít komponenty (například Varian Async 32), které vše zařídí a jsou jednoduše použitelné, anebo lze použít API funkce. Pro realizaci programu na čtení dat z vah byly použity API funkce.

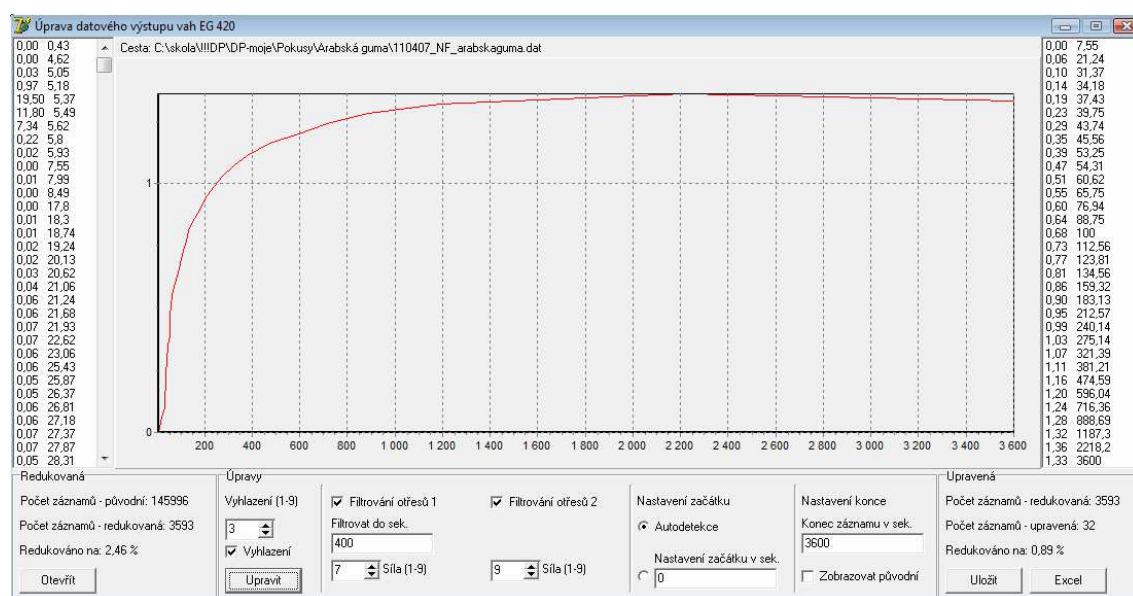
Průběh sedimentační křivky je zobrazován v grafu. Dále je v programu zobrazeno kolik času uběhlo od startu pokusu, startovní čas pokusu, počet vzorků a úspěšnost čtení dat z portu RS232.



Obr. 18: Program na snímání dat z vah

3.2 Program na zpracování dat z vah EG 420

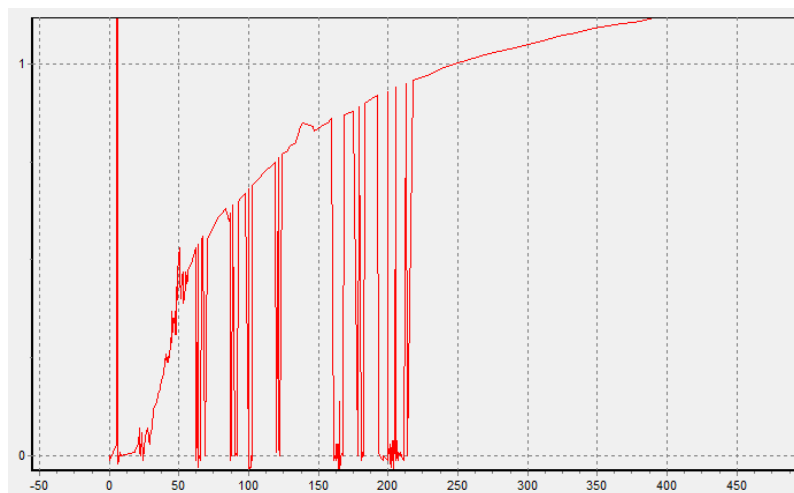
Tento program je navržen pro práci s daty získanými z vah EG 420 za pomoci programu popsaneho v kapitole 3.1.3. Je realizován ve vývojovém prostředí Delphi 7. Data získaná v předcházejícím programu jsou příliš objemná, ve většině případů je není možné zobrazit a zpracovat pomocí programu Microsoft Excel (více jak 100000 záznamů). Proto bylo cílem odstranit nadbytečná data, data vzniklá ořesy okolí v blízkosti sedimentační aparatury a obecně budoucím uživatelům usnadnit práci s takto získanými daty v nejvyšší možné míře.



Obr. 19: Program na zpracování dat z vah

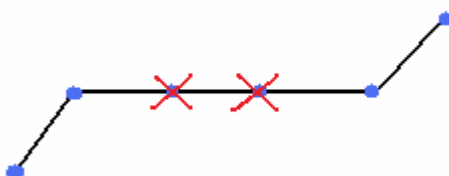
Levá část okna programu slouží pro import již získaných dat, která máme uložená v souboru. Je zde uveden počet původních záznamů a počet záznamů po redukci a dále je tu míra redukce vyjádřena v procentech. Dále je po levé straně seznam jednotlivých záznamů ve formátu hodnota, mezera, čas. Soubor s daty otevřeme tlačítkem „Otevřít“. Poté jsme dotázáni na zadání souboru.

Jedním z problému, který řeší import a následná redukce, je odstranění hodnot, kdy většinou v počátcích experimentu při rychlém nárůstu hodnoty vah docházelo k prudkým změnám reálných hodnot na nulu anebo dokonce v některých případech na záporné hodnoty. Ačkoliv se nepodařilo zjistit, proč se váhy v některých případech takto chovají, tento problém bylo možné jednoduše vyřešit odstraněním těchto hodnot. Neupravená část grafu je zobrazena na obrázku 20.



Obr. 20: Problém s váhami při velkých změnách hodnot (prudký průběh)

Redukce, která následuje po importu, je redukcí bezztrátovou. Tím je myšleno, že odstranění záznamů se v žádném případě neprojeví na průběhu sedimentační křivky a dochází tedy k odstranění pouze bodů v grafu, ve kterých se v delším časovém úseku drží na vahách stejná hodnota. V tomto případě nám stačí ponechat první bod a poslední bod před změnou hodnoty. Pro lepší představivost je tento proces ilustrován na obrázku 21.



Obr. 21: Redukce nadbytečných záznamů

Redukce se projeví v seznamu jednotlivých záznamů po levé straně formuláře a stejně tak graf je vytvářen z redukovaného seznamu hodnot. Ihned po redukcí je sedimentační křivka vykreslena v grafu. V grafu je možné data přibližovat (zoom in), stejně tak i oddalovat (zoom out). Po úspěšném importu se nám otevírají další možnosti pro práci s daty. Jedná se o panel na úpravu záznamů „Úpravy“.

Panel na úpravu dat se nachází uprostřed formuláře pod grafem. Jeho nabídka je dostupná až po úspěšném importu a redukci dat. Veškeré zvolené úpravy se projeví až po stisknutí tlačítka „Upravit“. Úpravy se projeví v seznamu po pravé straně formuláře a v grafu. Po prvním stisknutí tlačítka „Upravit“ jsou v grafu zobrazovány pouze upravené hodnoty a redukované už nikoliv, ale zaškrtnutím nabídky „Zobrazovat původní“, lze zobrazit současně do jednoho grafu redukovanou i upravenou sedimentační křivku, čímž lze snadno posoudit a kontrolovat námi zvolené úpravy.

Mezi jednu z úprav patří nastavení začátku a konce záznamu. V případě nastavení začátku lze volit mezi dvěma možnostmi. Manuální nastavení začátku spočívá v zadání sekundy, od které chceme zobrazit průběh. Sekundu, od které experiment začíná, lze snadno dohledat v levém seznamu hodnot. Automatické vyhledání začátku se opírá o pracovní postup, ve kterém je řečeno, že před započítím dávkování suspenze do odměrného válce je doporučeno na misku vah vyvinout tlak. Program pak vyhledá nejvyšší hodnotu z celého seznamu. Tuto hodnotu považuje právě za tento doporučený úkon, počká na navrácení hodnoty na nulu a tento bod program považuje za správný začátek experimentu. Toto řešení je naznačeno v obrázku 22.



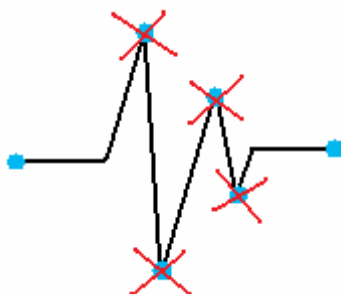
Obr. 22: Automatické nalezení začátku pokusu (poměry je nutno brát s rezervou)

Nastavení konce záznamu má oproti nastavení začátku záznamu jen jednu možnost. Konec záznamu pokusu je nastavován manuálně v sekundách do pole „Konec záznamu v sek.“. Po importu je jako výchozí hodnota používán maximální časový údaj v rámci právě otevřeného souboru se záznamy (v grafu je zobrazen celý průběh).

Zbylé možnosti v panelu úprav se týkají vyhlazení a filtrování dat, která vznikla v důsledku otřesů v okolí sedimentační aparatury.

Obr. 23: Panel na redukci nadbytečných záznamů

V prostřední části panelu „Úpravy“ se nacházejí dvě pole na zaškrtnutí: „Filtrování otřesů 1“, „Filtrování otřesů 2“. Zaškrtnutím příslušného pole se aktivuje nabídka pod nimi. U obou filtrů je možné nastavit sílu filtrování. Větší síla filtru způsobí více filtrování a vyfiltrují se tak i menší otřesy. U prvního filtru je možné nastavit, po jaký časový údaj v sekundách se má aplikovat. V případě, že je zapnutý i druhý filtr, aplikuje se od časového údaje, po který se aplikuje první filtr. Pro začátek, tedy strmější část grafu je doporučeno použít slabší filtr (například 5 - 7). Pro části grafu, ve kterých dochází pouze k pozvolným změnám, je vhodnější použít silnější filtr (například 9).



Obr. 24: Odstranění hodnot vzniklých z otřesů

Poslední nabídkou v panelu úprav je vyhlazení. Nachází se nad tlačítkem „Upravit“ a je zde možnost vyhlazení vypnout nebo zapnout a určit sílu vyhlazení. Vyhlazení významným způsobem ovlivňuje počet záznamů. Větší síla vyhlazení velkou měrou přispívá k redukci počtu záznamů. Avšak je třeba si uvědomit, že na rozdíl od redukce může vyhlazení a filtrování vést ke ztrátě informace, kterou bychom ve výsledném grafu vyžadovali. Obě dvě nastavení mění velkou měrou graf a špatným nastavením filtru a síly vyhlazení nemusíme odstranit pouze data vzniklá otřesy, ale pro nás důležitá data, proto je doporučeno upravený graf porovnat s redukováním grafem (nabídka „Zobrazovat původní“).

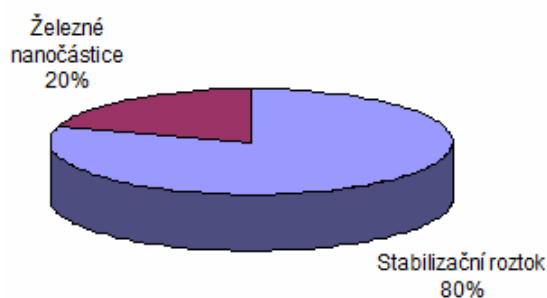
Po prvním stlačení tlačítka „Upravit“ se otevírá další nabídka. Můžeme upravená data uložit nebo přímo exportovat do programu Microsoft Excel. Panel pro export slouží k uložení upraveného seznamu hodnot do textového souboru, ve kterém jsou jednotlivé záznamy ukládány po řádcích ve formátu: hodnota, mezera, čas. Dále tu nalezneme tlačítko „Excel“, které otevře sešit Microsoft Excel a upravený seznam hodnot vyplní do jednotlivých buněk. Jeden sloupec představují hodnoty a v druhém sloupci jsou uvedeny odpovídající časové údaje. Také tu nalezneme počet redukováných záznamů, počet upravených záznamů a procentuálně vyjádřenou úpravu (redukci záznamů), které bylo dosaženo úpravou dat. Nad panelem pro export po pravé straně formuláře je seznam upravených hodnot ve stejném formátu jako je seznam redukováných hodnot po straně levé.

3.3 Příprava suspenzí

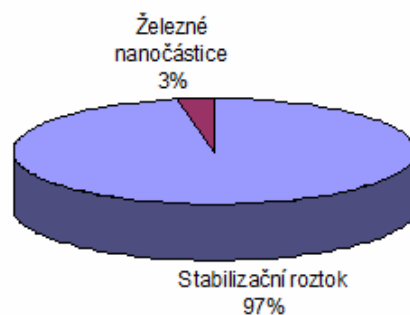
Sedimentačním pokusům bylo podrobeno několik suspenzí. V některých případech se jednalo o komerční suspenze, zbylé suspenze byly vyrobeny pomocí dispergátoru, který se nachází v laboratoři Artec, která je součástí Technické univerzity v Liberci.

Všechny suspenze se skládají z železných nanočástic a stabilizačního roztoku. Poměr těchto dvou složek je 1:4 (hmotnost železa v gramech:objem stabilizačního roztoku v mililitrech). Složení stabilizačního roztoku se liší pro jednotlivé testované suspenze.

Složení suspenzí (hmotnostní poměr)



Složení suspenzí (objemový poměr)



Obr. 25: Složení suspenzí

Stabilizační roztok s přídavkem arabské gummy

V destilované vodě byla rozpuštěna arabská guma (s). Hmotnostní množství arabské gummy ve vodném roztoku činilo 4 % (tj. $w = 0,04$).

Stabilizační roztok s přídavkem celulosy

V destilované vodě byla rozpuštěna celulóza (s). Hmotnostní množství celulosy ve vodném roztoku činilo 3 % (tj. $w = 0,03$).

Celulóza II

V destilované vodě byla rozpuštěna celulóza (s). Hmotnostní množství celulosy ve vodném roztoku činilo 0,3 % (tj. $w = 0,003$).

Celulosa II s olejem

V destilované vodě byla rozpuštěna celulóza (s). Hmotnostní množství celulózy ve vodném roztoku činilo 0,3 % (tj. $w = 0,003$). Objemové množství oleje ve vodném roztoku činilo 3 % (tj. $\phi = 0,03$).

Ferrokon

Suspenzi tvořil roztok s komerčním označením Ferrokon. Princip antikoročních účinků Ferrokonu spočívá v reakci aktivní látky s korozními produkty železa, která vede k podstatnému omezení až zastavení dalších korozních procesů. Železné materiály jsou tímto způsobem chráněny proti korozi v podmínkách 100%-ní relativní vlhkosti a částečně i v prostředí kyselin a solí (např. chloridů). Aktivní látka v roztoku etanolu je na bázi diethanolaminu.

Polyethylenglykol (PEG)

V destilované vodě byl rozpuštěn polyethylenglykol (PEG). Objemové množství polyethylenglykolu ve vodném roztoku činilo 4 % (tj. $\phi = 0,04$).

Nanofer 25

V tomto případě se jednalo o nanočástice, které byly převedeny pouze do destilované vody bez přídavku stabilizačního činidla.

Nanofer 25S

Nanofer 25S jsou komerčně dostupné nanočástice stabilizované vodným roztokem polyakrylátu sodného. Stabilizační roztok je tvořen ředěným vodným roztokem polyakrylátu sodného (Axilat 32S). Hmotnostní zlomek PAS je přibližně 1,2 % (tj. $w = 0,012$).

3.4 Pracovní postup

Do odměrného válce o objemu 2 l bylo z kanystru nalito 2 l 10-ti mM roztoku NaCl (5,84 g NaCl v 10-ti litrech). Jako prostředí pro usazování částic byl zvolen mineralizovaný roztok namísto destilované vody k zajištění podmínek bližších realitě.

Do odměrné nádoby byl ponořen závěs zakončený miskou. Závěs byl uchycený na laboratorních vahách. Miska i závěs by měli být zbaveny nečistot a zbytků nanoželeza z předchozích experimentů. Váhy musí být aretované. Všechny možné polohy jednotlivých částí aparatury vůči sobě byly vyznačeny fixou, válec byl vždy natočen zobáčkem dopředu. Dále bylo nutné misku ve válci řádně vycentrovat, aby nedocházelo ke kontaktu misky se stěnou válce. Po úspěšném vycentrování byly váhy vytárovány.

Následovalo spuštění programu vahy.exe, který po propojení vah s počítačem pomocí redukce DIN5/RS232, umožňuje snímat jejich momentální naměřené hodnoty po určitých časových intervalech během celého pokusu. Po otevření správného COM portu se začnou snímat údaje vah. Správné číslo COM portu lze zjistit v nabídce: Start - Ovládací panely – Správce zařízení. V případě neúspěchu i po zjištění správného COM portu je třeba zkontrolovat kabeláž.

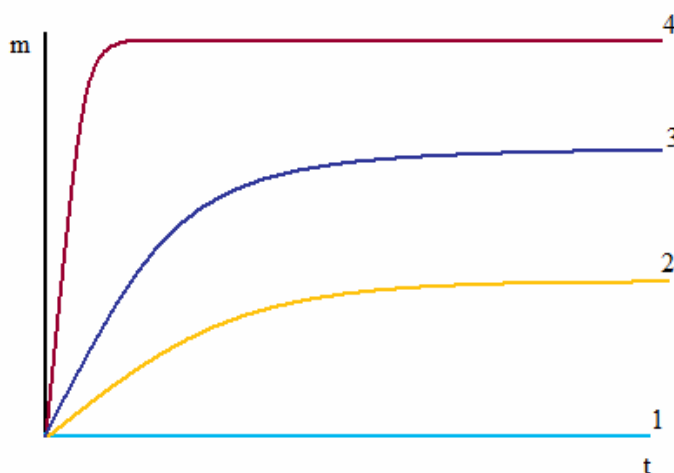
Po připravení aparatury je možno započít se samotným experimentem. Je třeba nasadit si ochranné rukavice, připravit papírové ubrousky a nastavit automatickou pipetu na 10 ml. Vybranou suspenzi bylo nutné předem homogenizovat intenzivním ručním protřepáním. Před dávkováním bylo potřeba v programu založit soubor, do kterého měla být ukládána data a zmáčknout tlačítko Restart. Dále je doporučeno před dávkováním lehce ťuknout na misku vah, aby došlo k označení začátku pokusu.

Automatickou pipetou bylo dávkováno 10 ml pracovní suspenze na střed hladiny takovým způsobem, aby nedošlo k umazání stěn válce a závěsu nad hladinou a aby se železné nanočástice v roztoku co nejvíce rozptýlily. Časový rozsah jednotlivých pokusů se odvíjel od typu částic nanoželeza, v kterém byla suspenze připravena.

Celou aparaturu je možné ještě doplnit o fotoaparát pro pořizování snímků sedimentace. Fotky byly zpravidla pořizovány v těchto rozestupech 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 30, 45 minut a 1, 2, 3 atd. hodiny. Výsledný materiál v podobě fotografií lze snadno porovnávat, a to buď přímo, nebo pomocí analýzy obrazu.

4 Výsledky a diskuze

Nejdůležitějším z výsledků sedimentačních pokusů jsou sedimentační křivky, které vyjadřují průběhy sedimentace daných vzorků, z nichž je možné posuzovat fyzikální vlastnosti měřených nanočástic. Doba sedimentace různých typů suspenzí s železnými nanočásticemi se ve dvoulitrovém válci (výška cca 40 cm) ve většině případů pohybuje od několika desítek minut po řádově hodiny. Čím delší je čas sedimentace, tím jsou částice vhodnější pro sanaci podzemních vod. V ideálním případě by nikdy nemělo dojít k jejich usazení a veškeré částice by měli zůstat ve vznosu. Na následujícím obrázku je na ukázkou uveden průběh sedimentačních křivek nanočástic.



Obr. 26: Různé typy sedimentačních křivek

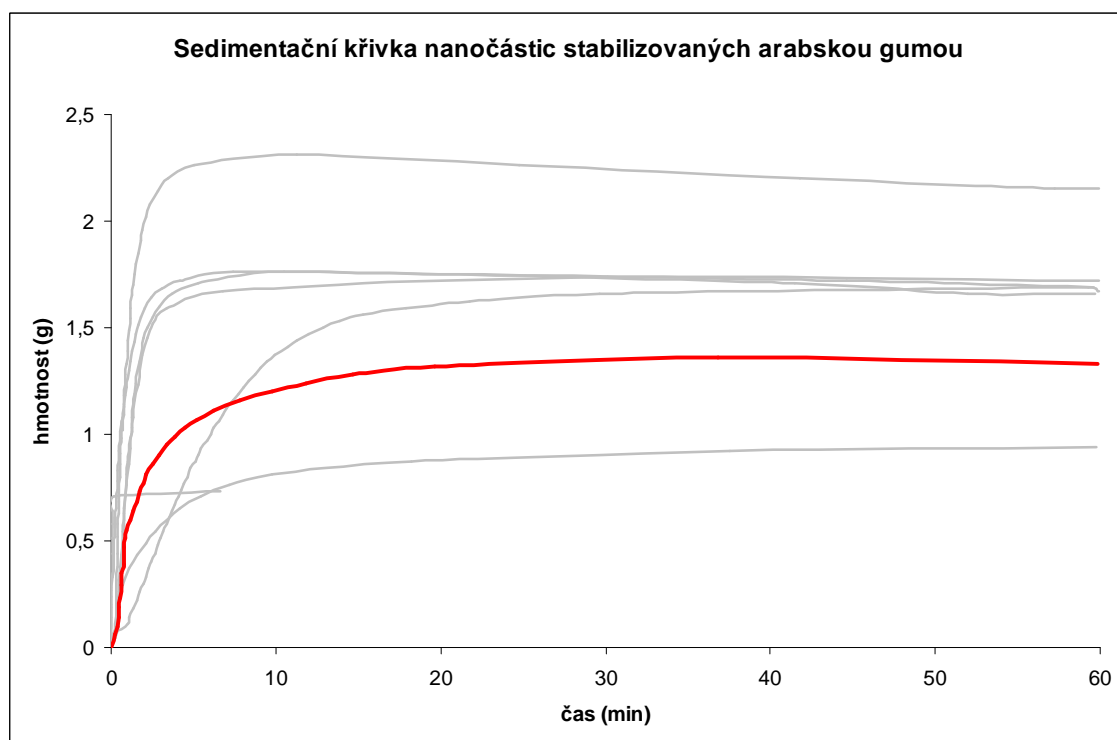
1. ideální průběh, 2. dobrý průběh, 3. horší průběh, 4. špatný průběh (téměř okamžitá sedimentace všech částic)

Zajímavý je následný pokles hmotnosti po ustálení sedimentační rovnováhy. Tento jev byl pozorován zpravidla u těch typů suspenzí, nanočástic železa, které ve vodě poměrně rychle oxidovaly. Jedním z možných vysvětlení je, že při reakci železa s vodou vznikají malé bublinky vodíku, které železo i s miskou nadnášejí. Bublinky se však po určité době opět uvolní a hodnota na vahách se opět zvýší. Dalším vysvětlením je tvorba rozpuštěného hydroxidu železnatého a tím snížení hustoty sedimentovaného materiálu. K podložení tohoto úsudku je však třeba vzorek podrobit důkladnější analýze.

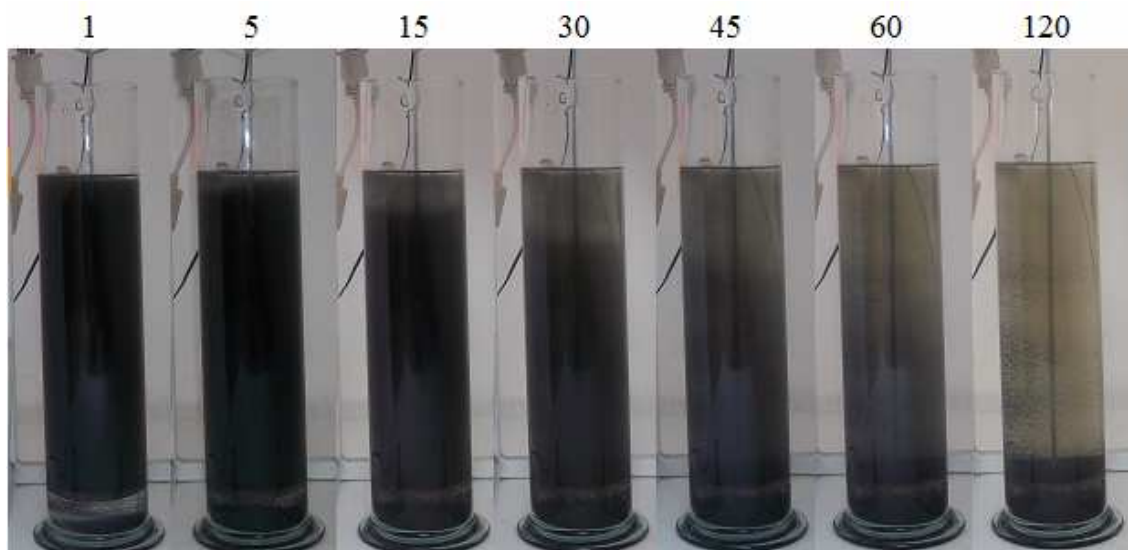
4.1 Arabská guma

Většina nanočástic železa stabilizovaných arabskou gumou sedimentovala do 40 minut. K usazení 50-ti % částic došlo zhruba ve třetí minutě experimentu. Po půlhodině se na misce nacházelo zhruba 90 % z celkového množství nanočástic. V průběhu experimentu bylo možné v odměrném válci pozorovat dvě frakce. Zatímco jedna již sedimentovala, druhá se stále ještě držela ve vznosu.

Takto stabilizované částice vykazovaly nejlepší výsledky s výjimkou nanočástic stabilizovaných komerčním přípravkem Ferrokon. V porovnání s Ferrokonem nebo polyakrylátem sodným je arabská guma šetrná k životnímu prostředí.



Obr. 27: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných arabskou gumou



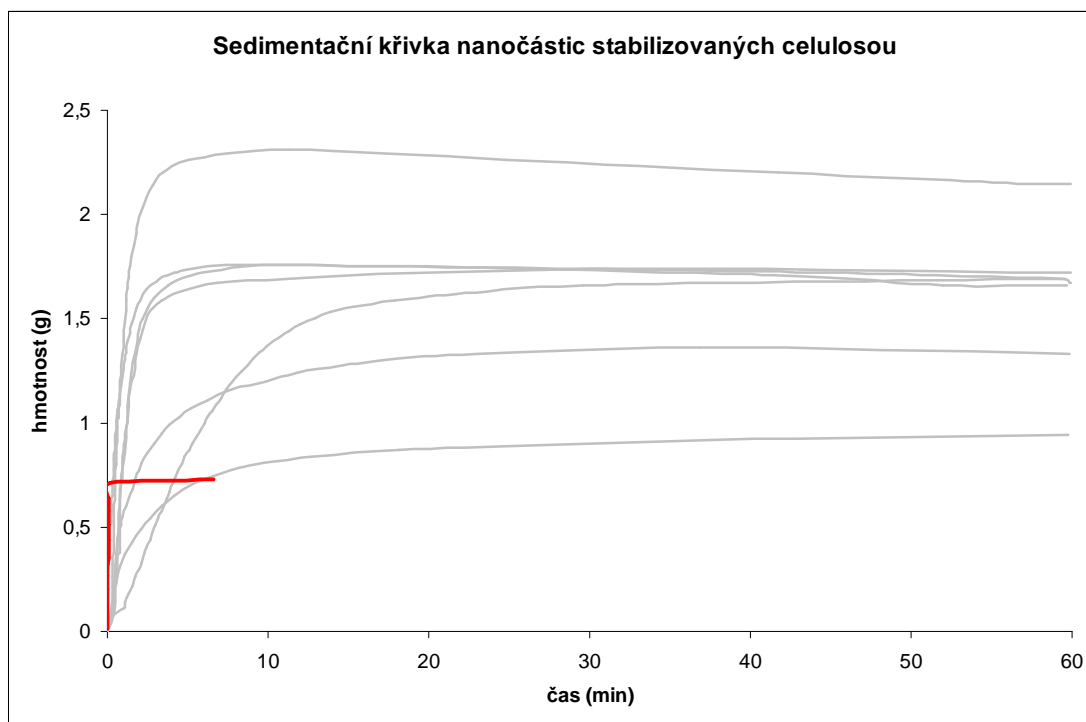
Obr. 28: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí arabské gumy (hodnoty v minutách)



Obr. 29: Fotografie sedimentačního experimentu se suspenzí železných nanočástic stabilizovaných pomocí arabské gumy po 20-ti hodinách

4.2 Celulosa

Většina nanočástic železa stabilizovaných celulosou, kde hmotnostní množství celulosy ve vodném roztoku činilo 3 % (tj. $w = 0,03$), sedimentovala okamžitě. Pro představu je rychlost sedimentace zobrazena na obrázku 31. Proto jsme se rozhodli pokus opakovat s 10x menší koncentrací celulosy v suspenzi (celulosa II a celulosa II s olejem). Hmotnostní množství celulosy pro nadcházející experimenty činilo už pouze 0,3 % (tj. $w = 0,003$).



Obr. 30: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných celulosou

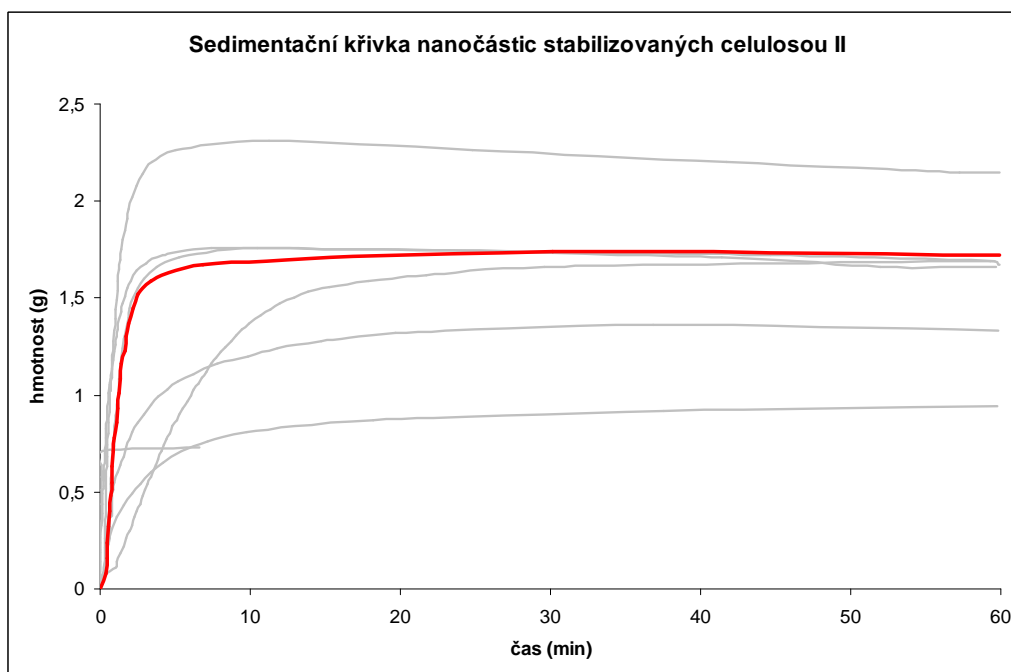


Obr. 31: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí celulosy

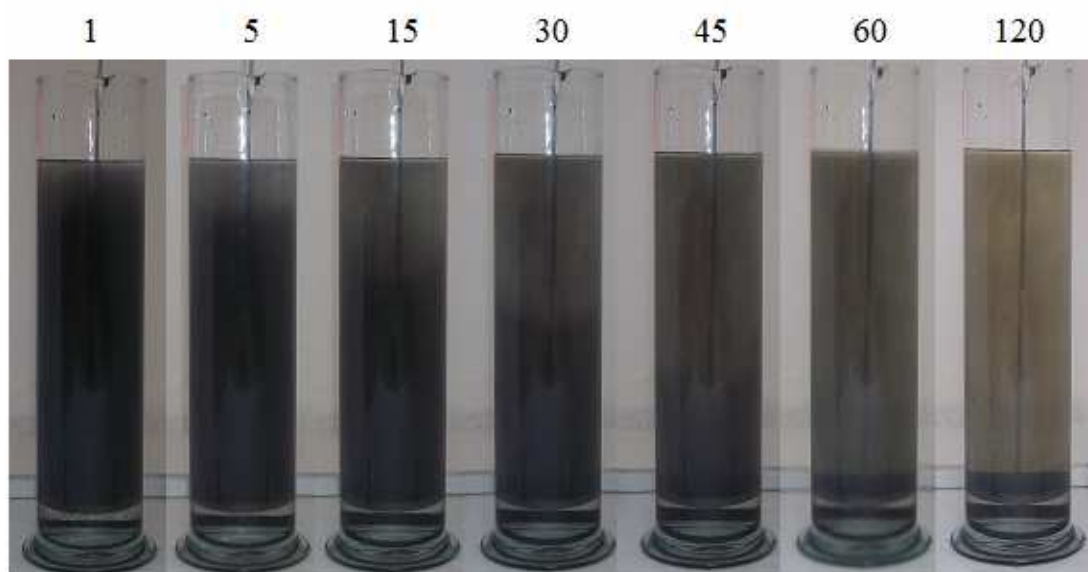
4.3 Celulosa II

Suspenze obsahovala 10x menší koncentraci celulosy než předchozí experiment. Sedimentační křivka celulosy II se ustálila přibližně po půlhodině a poté začala lehce klesat z důvodu oxidace. K dosednutí 90-ti % nanočástic z celkového množství došlo během prvních tří minut a poté následoval už jen pozvolný nárůst sedimentační křivky.

Výsledek skončil za naším očekáváním. Srovnatelného výsledku bylo dosaženo při experimentech s celulosou II s olejem nebo nestabilizovanými nanočásticemi (Nanofer 25).



Obr. 32: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných celulosou II

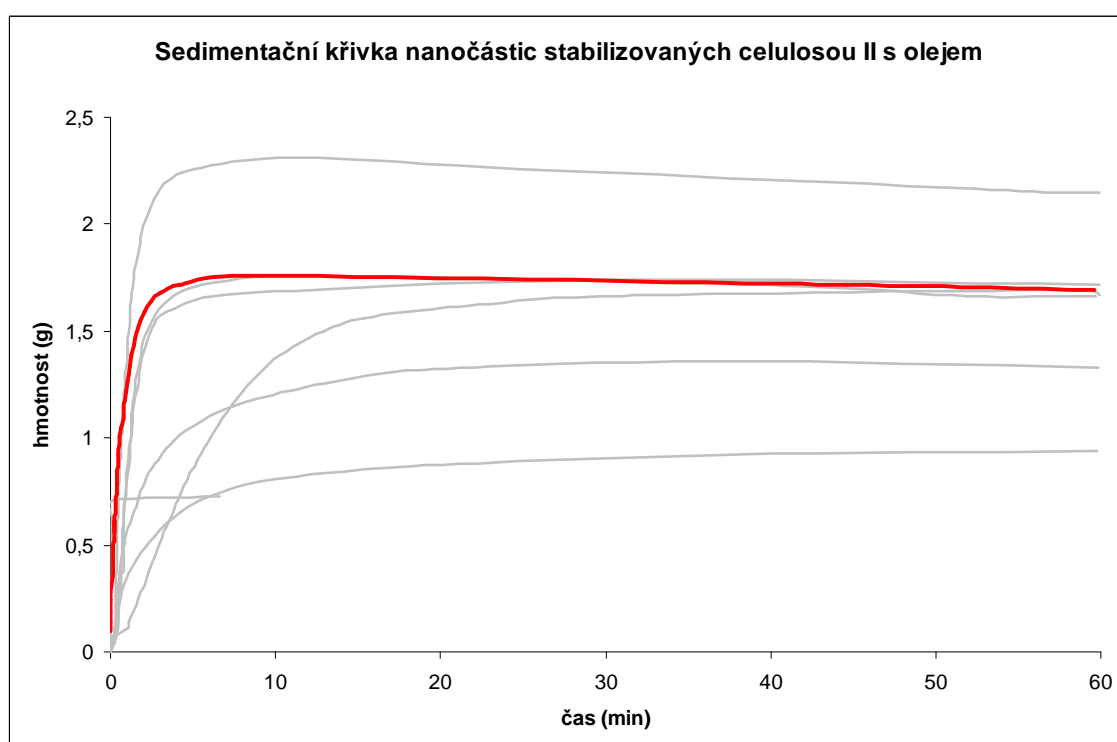


Obr. 33: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí celulosy II (hodnoty v minutách)

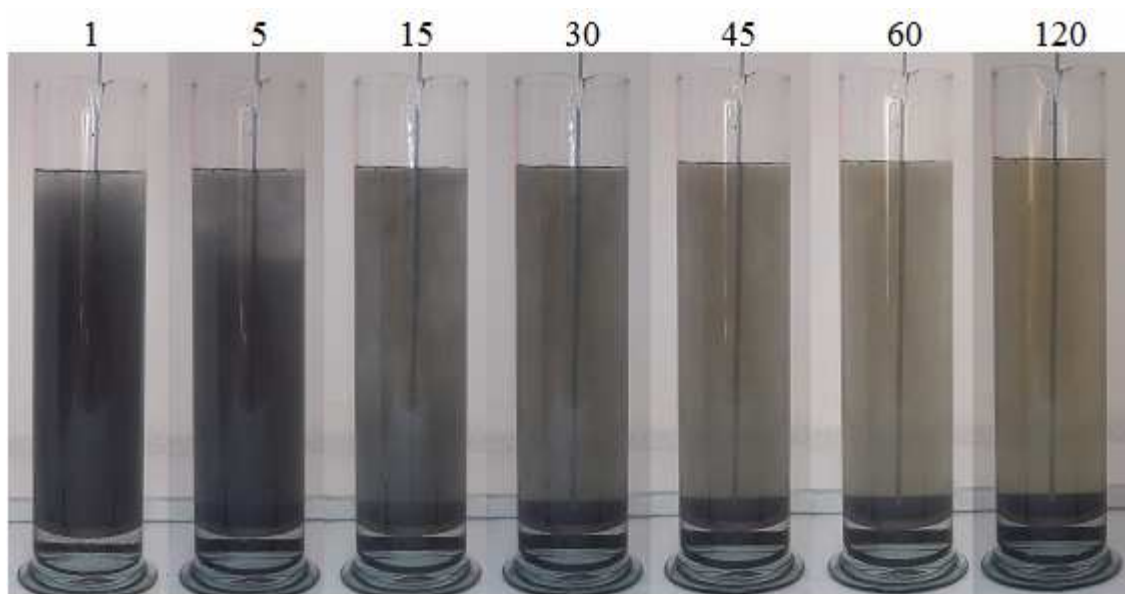
4.4 Celulosa II s olejem

Experiment byl proveden s 10x menší koncentrací celulosy než pokus popsany v kapitole 4.2 (celulosa). Sedimentační křivka celulosy II s olejem se ustálila v osmé minutě a po dvanácté minutě začala z důvodu oxidace nanočástic klesat. K dosednutí 90-ti % nanočástic z celkového množství došlo během prvních dvou minut a poté následoval už jen pozvolný nárůst sedimentační křivky.

Výsledek skončil za naším očekáváním a byl obdobný jako v případě experimentu s celulosou II nebo nestabilizovanými nanočásticemi (Nanofer 25).



Obr. 34: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných celulosou II s olejem



Obr. 35: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí celulosy II s olejem (hodnoty v minutách)

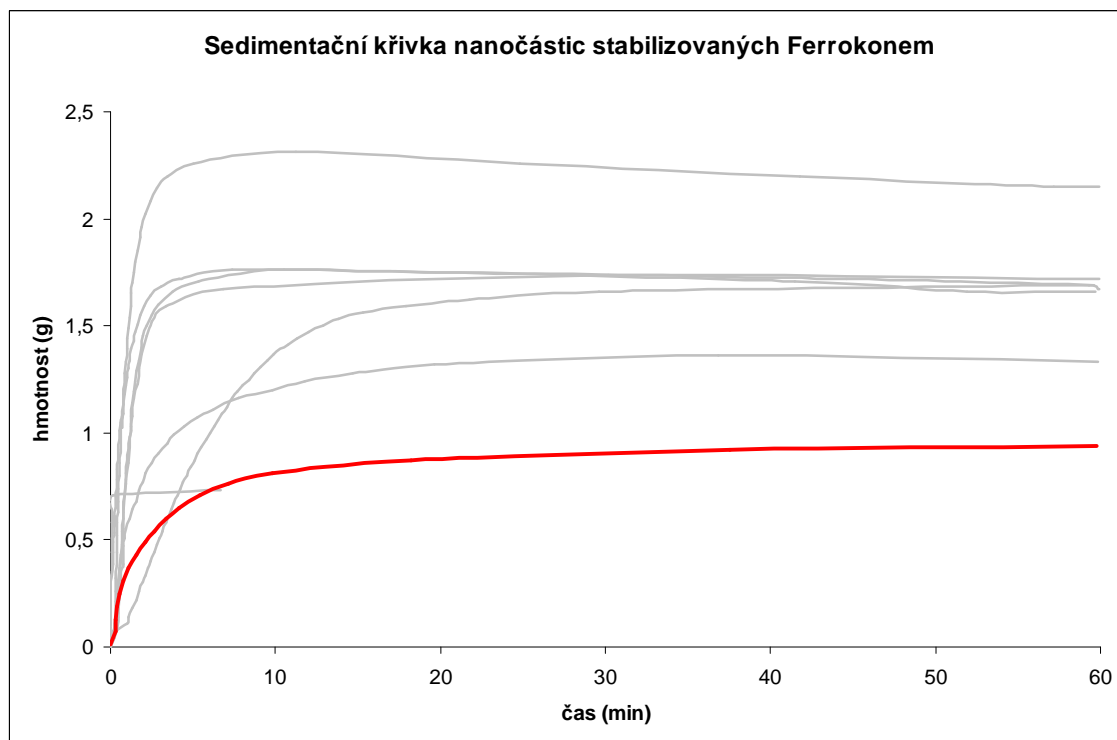


Obr. 36: Stav sedimentace po 3 hodinách – celuloza II a celuloza II s olejem

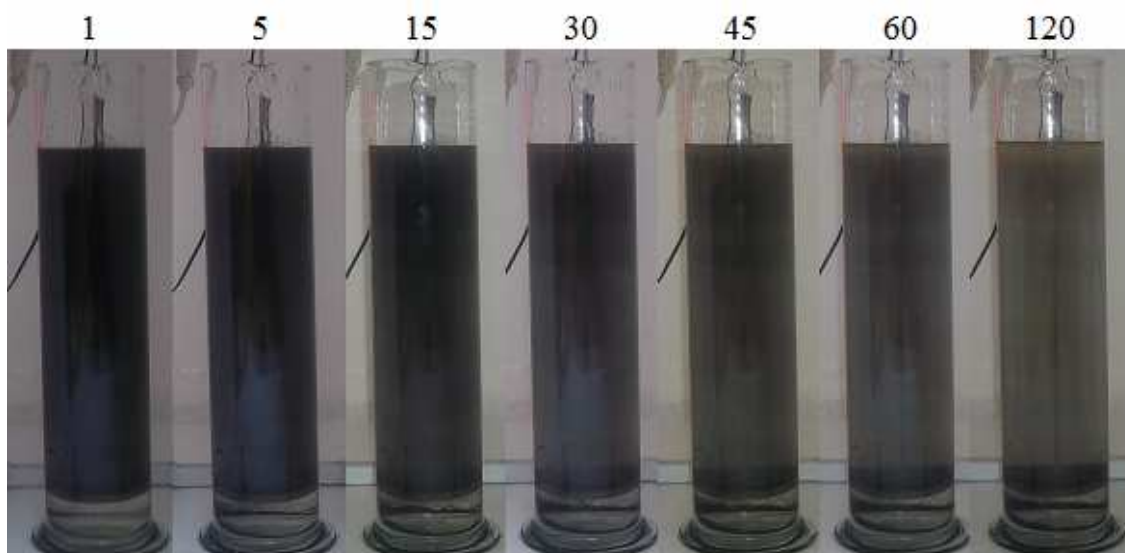
4.5 Ferrokon

Přibližně polovina z celkového množství nanočástic dosedla na miskou do 8-minut. Většina nanočástic železa stabilizovaných komerčním přípravkem Ferrokon sedimentovala do dvou hodin (cca 90 % z celkového množství), ale i po dvou hodinách docházelo k pozvolnému nárůstu hodnot, a to až do sedmé hodiny od počátku pokusu, kdy se hodnota ustálila. Nedocházelo k poklesu hodnoty vlivem oxidace (přípravek by měl sloužit k zamezení koroze železa i v 100-ně % vlhkém prostředí. V odměrném válci bylo možné identifikovat tři frakce, každá s jinou rychlostí sedimentace.

Nanočástice stabilizované tímto přípravkem vykazovali nejlepší disperzibilní vlastnosti ze všech námi testovaných suspenzí, avšak přípravek se nedá považovat za příliš šetrný k životnímu prostředí.



Obr. 37: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných Ferrokonem



Obr. 38: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí Ferrokonu (hodnoty v minutách)

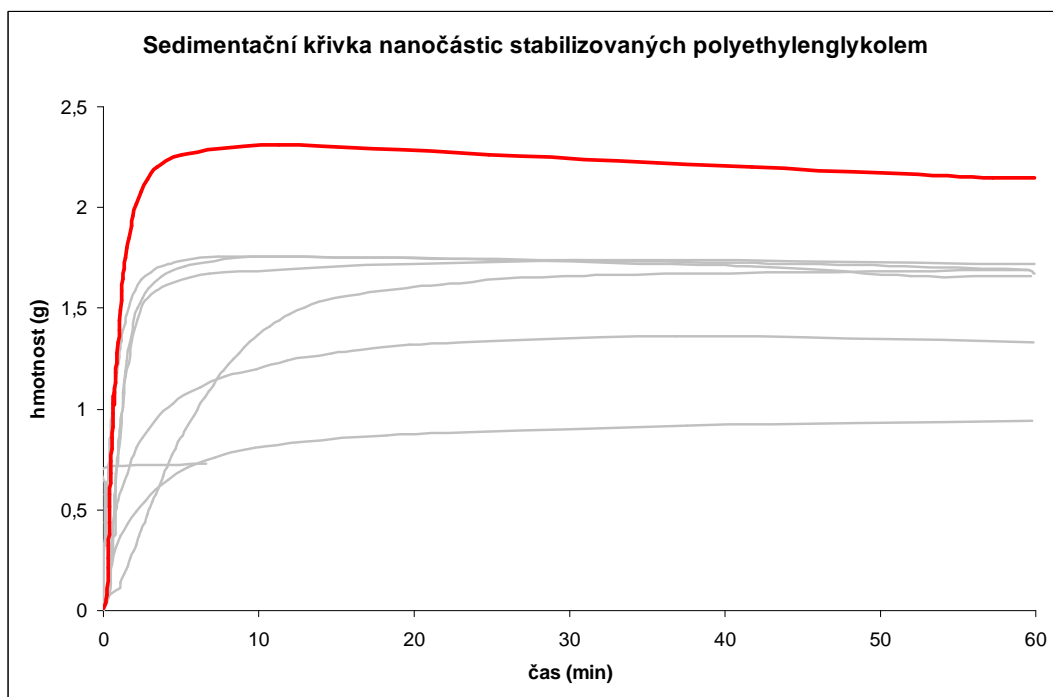


Obr. 39: Stav sedimentace po 3 a 20-ti hodinách

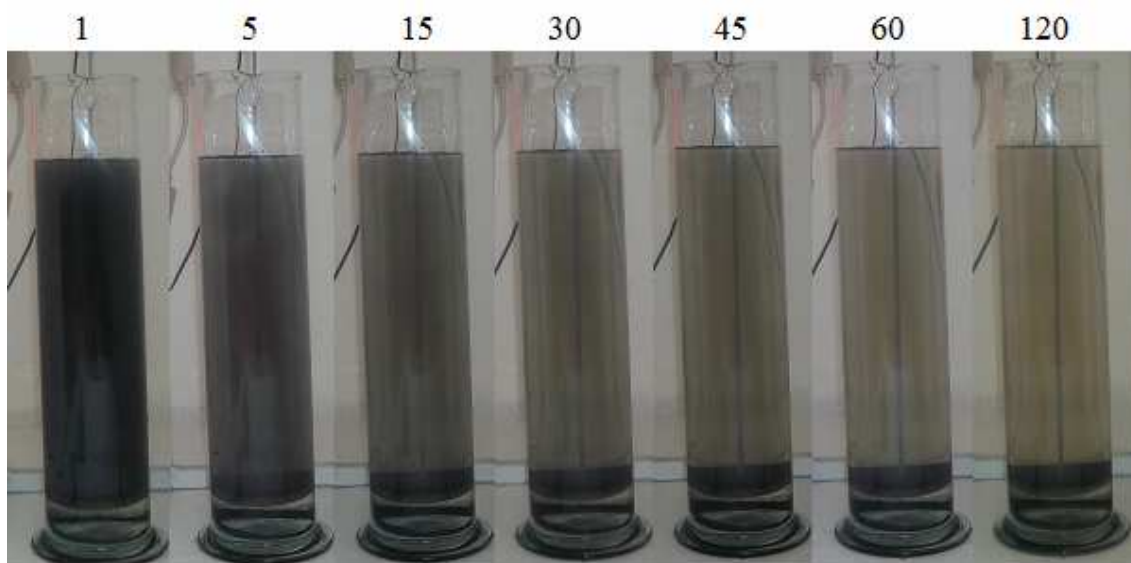
4.6 PEG

Do dvou minut dosedlo na misku 50 % z celkového množství železných nanočástic. Zhruba v 6. minutě se na misce nacházelo 90 % a v 10. minutě se sedimentační křivka ustálila. Ve 12. minutě začala hodnota vah klesat vlivem oxidace nanočástic.

Výsledek skončil za naším očekáváním.



Obr. 40: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných polyethylenglykolem

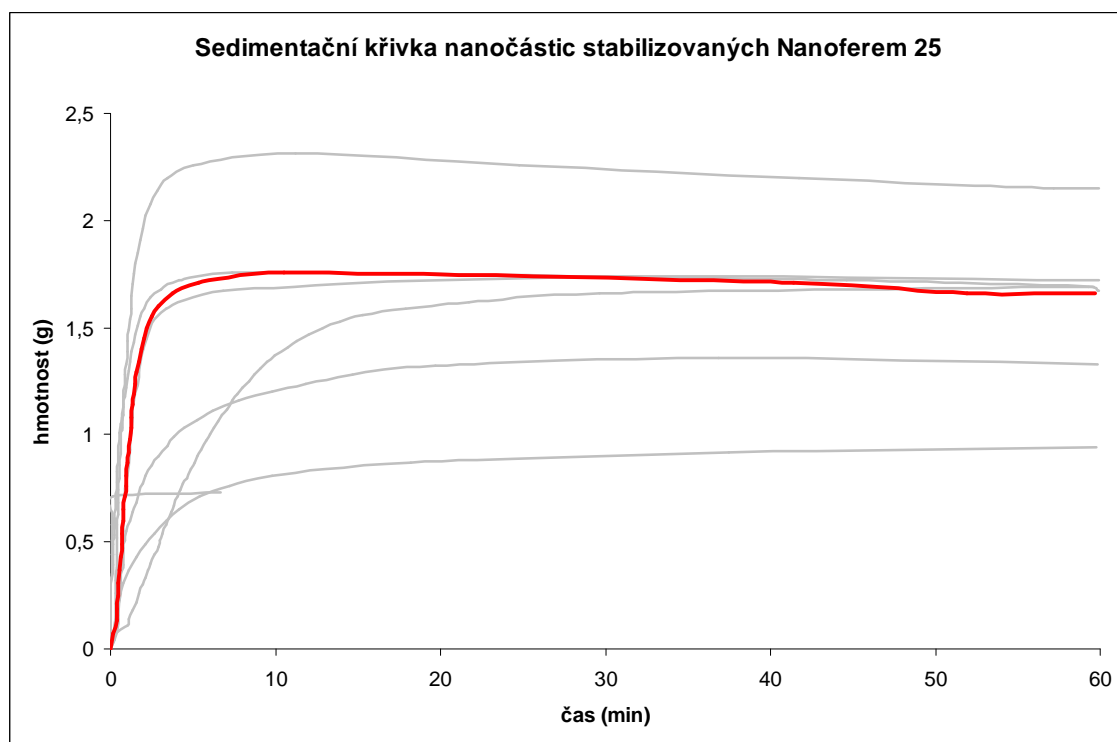


Obr. 41: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí polyethylenglykolu (hodnoty v minutách)

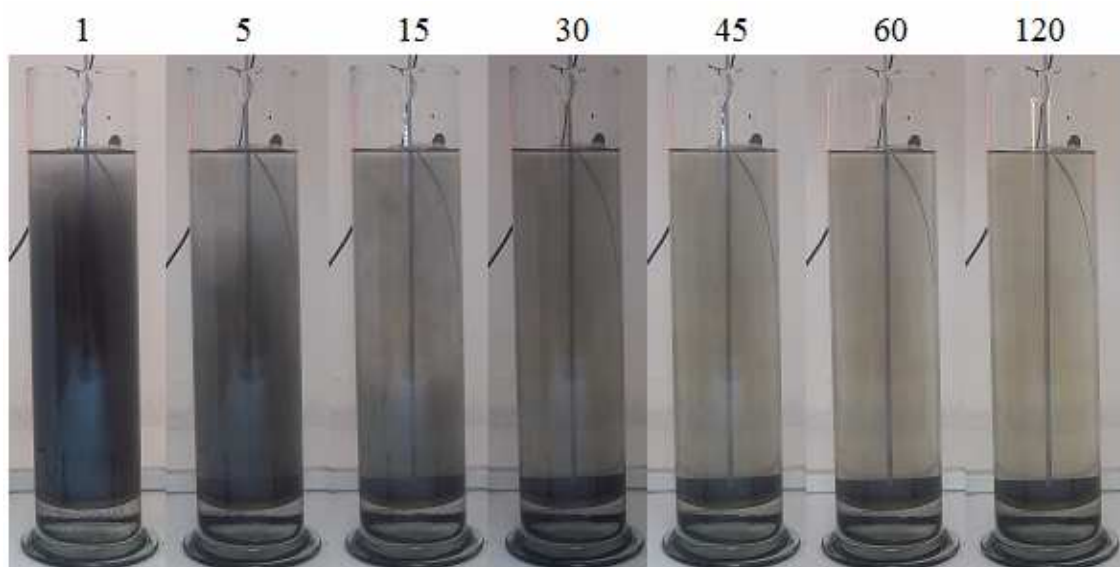
4.7 Nanofer 25

V průběhu prvních dvou minut sedimentovalo 50 % z celkového množství nanočástic. V 4. minutě se na misce nacházelo 90 % nanočástic a přírůstek sedimentační křivky se zpomalil. Většina nanočástic železa komerční suspenze Nanofer 25 sedimentovala do 10-ti minut. Po 10-ti minutách docházelo k poklesu hodnot vah vlivem silné oxidaci částic. V průběhu pokusu bylo možné v odměrném válci identifikovat dvě frakce s různou rychlostí sedimentace.

Průběh sedimentační křivky byl srovnatelný s průběhy pokusů s celulosou II (s olejem a bez oleje).



Obr. 42: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných Nanoferem 25

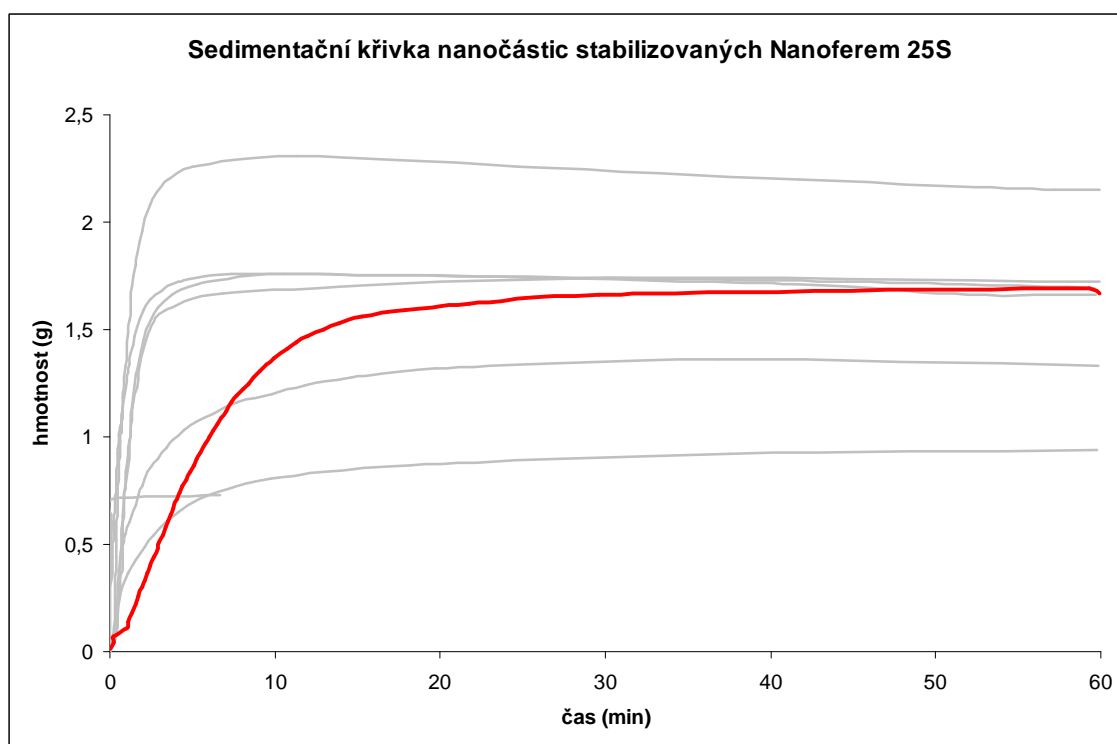


Obr. 43: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí Nanoferu 25 (hodnoty v minutách)

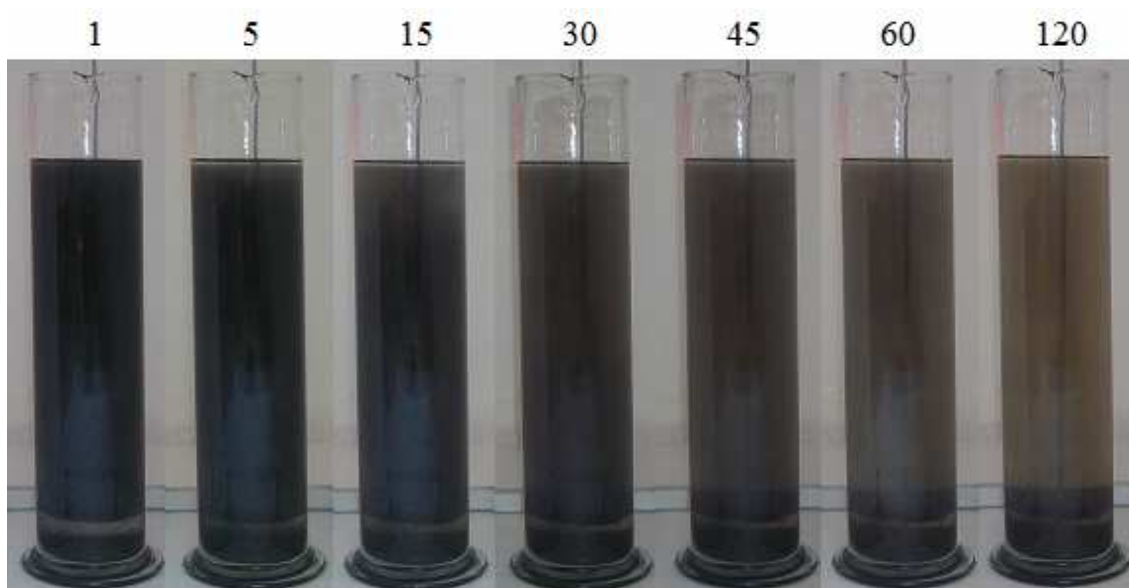
4.8 Nanofer 25S

Po prvních 6-ti minutách experimentu se na misce nacházela zhruba polovina z celkového množství nanočástic. Následoval pozvolný nárůst hmotnosti. Po 20-ti minutách bylo usazeno 90 % nanočástic. Většina nanočástic železa komerční suspenze Nanofer 25S sedimentovala do 45-ti minut. Po 45 minutách docházelo k poklesu hodnoty vah vlivem oxidace nanočástic. Tato suspenze se vyznačovala pozvolným (nejmírnějším nárůstem) hodnot v počátcích experimentu. V odměrném válci bylo možné identifikovat 2-3 frakce s různou rychlostí sedimentace.

Nanočástice stabilizované polyakrylátem sodným vykazovali dobré disperzibilní vlastnosti, avšak polyakrylát sodný mezi stabilizačními činidly nevyniká šetrností k životnímu prostředí.



Obr. 44: Sedimentační křivka nanočástic stabilizovaných Nanoferem 25S



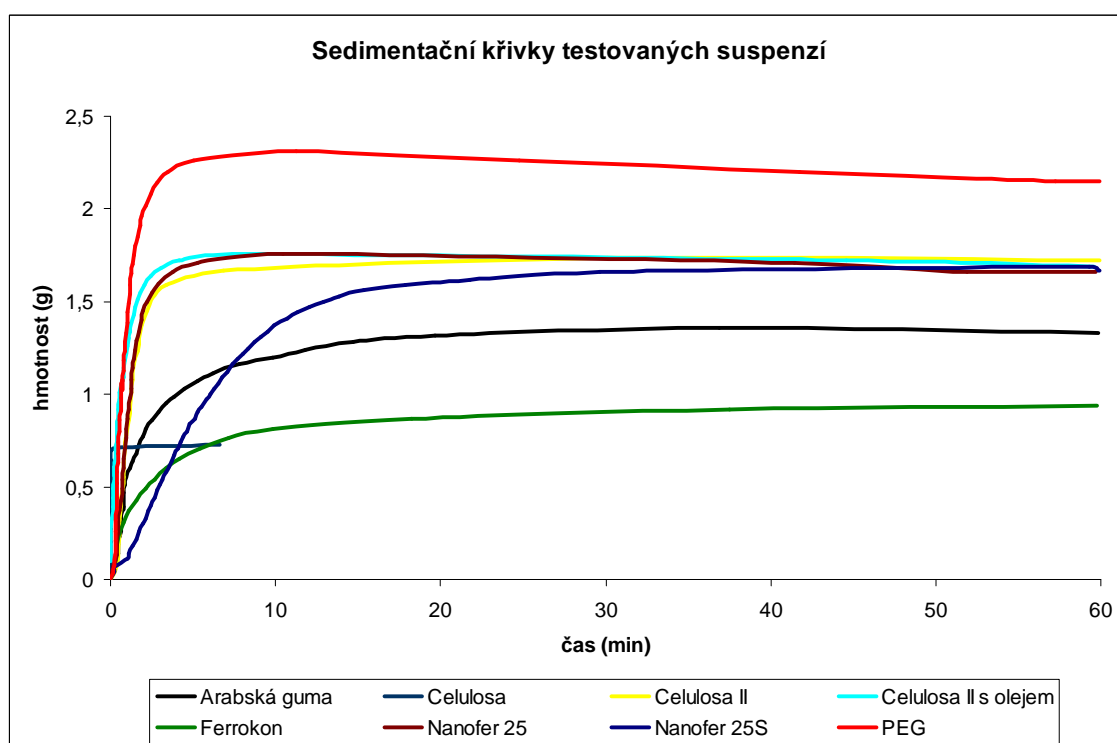
Obr. 45: Grafické zobrazení průběhu sedimentace suspenze železných nanočástic stabilizovaných pomocí Nanoferu 25S (hodnoty v minutách)



Obr. 46: Stav sedimentace po 20-ti hodinách

4.9 Celkové porovnání všech testovaných suspenzí

Sedimentačním experimentům bylo podrobena osm suspenzí. Nejlepší disperzibilní vlastnosti vykazovaly nanočástice stabilizované komerčním přípravkem Ferrokon, avšak Ferrokon není příliš šetrný k životnímu prostředí. Dobré výsledky vykazovaly komerční suspenze Nanofer 25S a suspenze železných nanočástic stabilizovaných arabskou gumou. Celulosa II a celulosa II s olejem měli obdobné výsledky jako nestabilizované částice (Nanofer 25). Fotodokumentace průběhu testovaných suspenzí je umístěna v příloze A.



Obr. 47: Sedimentační křivky nanočástic stabilizovaných různými činidly

5 Závěr

Cílem práce bylo otestovat pomocí speciální sedimentační aparatury disperzibilitu nanočástic elementárního železa, které byly povrchově upraveny různými stabilizačními činidly. Dalším z cílů práce byla optimalizace metodiky sedimentačních pokusů prováděných na TUL.

Metodika sedimentačních pokusů byla významným způsobem optimalizována vývojem nového softwaru, který zpracovává data získaná z vah EG 420. Tento program umožňuje data upravovat, čímž významně snižuje velký objem těchto dat odstraněním duplicitních záznamů. U získaných záznamů lze pomocí softwaru snadno a rychle odstraňovat chybné hodnoty, které vznikly otřesy v blízkosti sedimentační aparatury, autodetekovat nebo pevně nastavit počátek a konec experimentu, vyhlazovat a filtrovat data, atd. Konečnou podobu sedimentačních křivek, s níž je uživatel spokojen, je možné uložit nebo exportovat do programu Microsoft Excel.

V rámci diplomové práce bylo otestováno několik suspenzí. Dvě suspenze komerční a šest suspenzí připravených pomocí dispergátoru ve školních laboratořích ARTEC. Nejlepší disperzibilní vlastnosti vykazovaly nanočástice stabilizované komerčním přípravkem Ferrokon, avšak Ferrokon se nedá považovat za příliš šetrný k životnímu prostředí. Poměrně dobré disperzibilní vlastnosti prokázala i komerční suspenze Nanofer 25S a suspenze železných nanočástic stabilizovaných arabskou gumou, přičemž arabská guma se jeví pro případnou reálnou aplikaci z těchto tří stabilizačních činidel nejvhodnější vzhledem k tomu, že je šetrná k životnímu prostředí. Výsledky sedimentačních pokusů byly upraveny pomocí vyvinutého softwaru na úpravu dat.

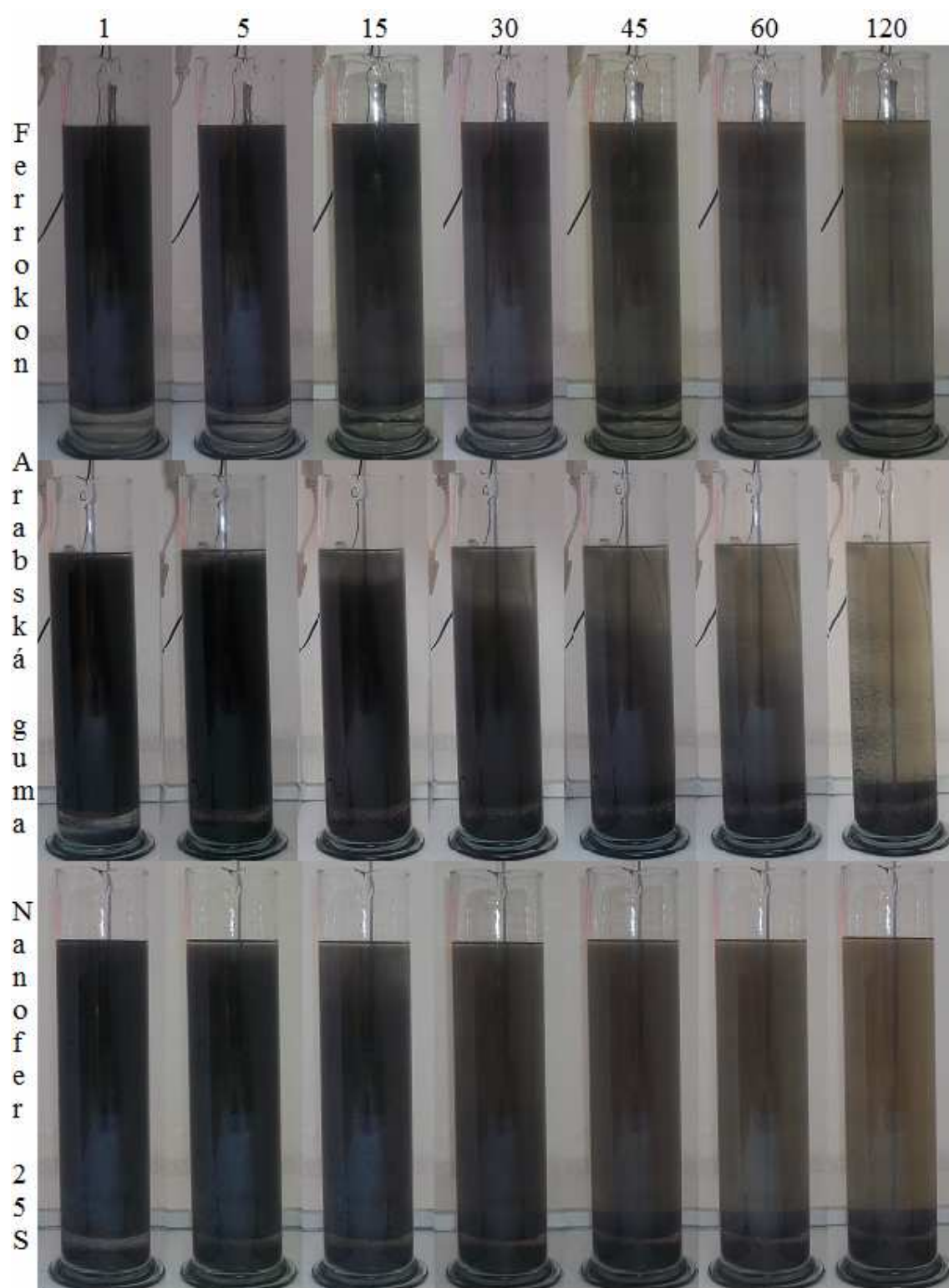
V průběhu experimentů byla zdokonalena metodika sedimentačních pokusů.

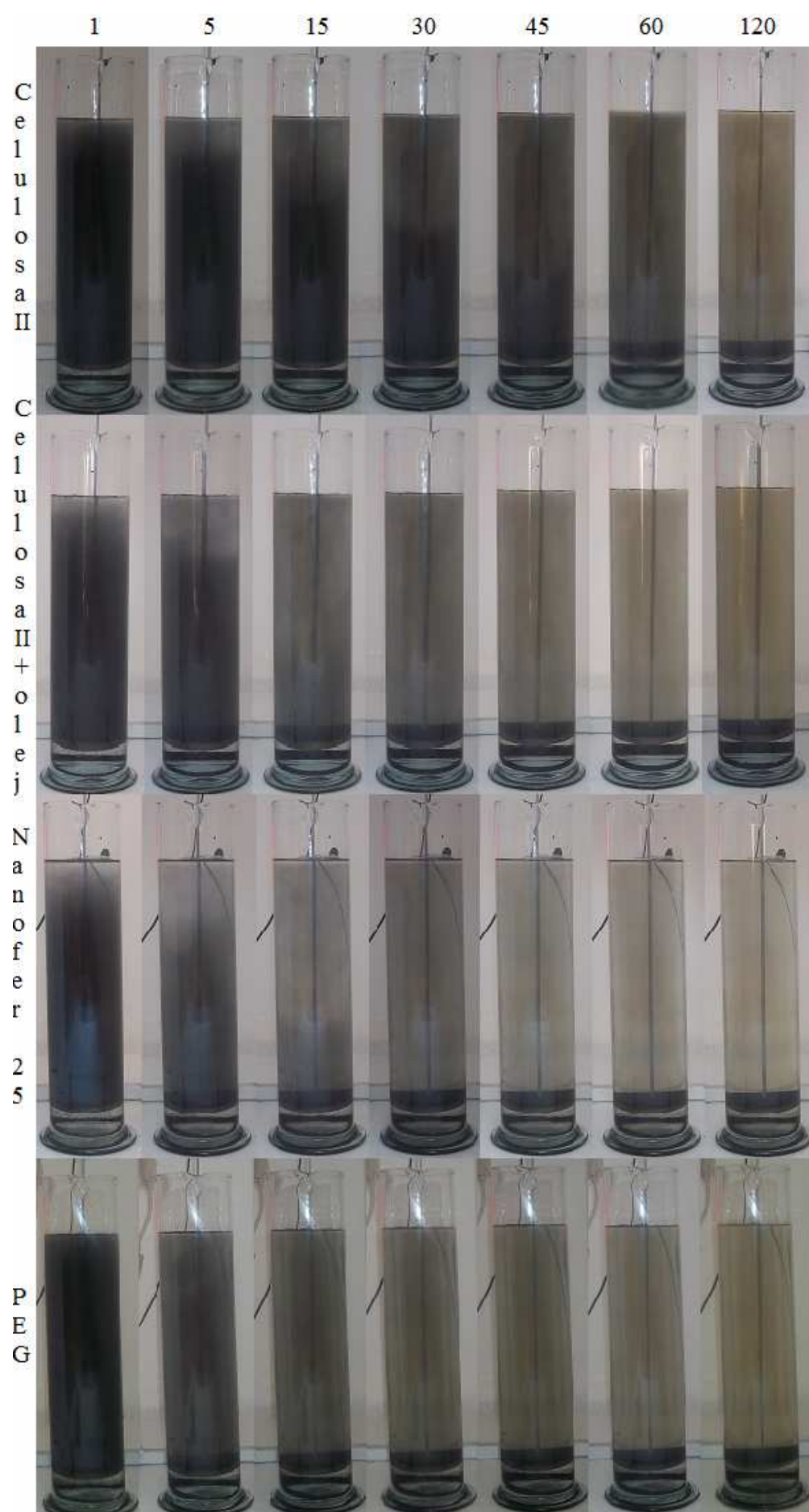
6 Reference

- [1] Černík M., Klímková Š., Lacinová L.: *Použití nanoželeza pro neutralizaci kyselých roztoků in-situ*, Výzkumné centrum Artec, Technická univerzita v Liberci 2007
- [2] Klímková Š., Černík M., Křiklavová L., Baarová H., Lacinová L.: *Experimentální studium využití nZVI pro sanaci podzemních vod znečištěných chemickou těžbou uranu*, Výzkumné centrum Artec, Technická univerzita v Liberci 2007
- [3] *Emulgátory-zahušťovadla-stabilizátory* [online]. [cit. 2010-11-20].
Převzato z: (<http://ecka-database.doktorka.cz>)
- [4] FILIP, J., ZBORIL, R., SCHNEEWEISS, O., ZEMAN, J., CERNIK, M., KVAPIL, P., OTYEPKA, M. (2007): *Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite*. Environ. Sci. Technol. 41: 4367-4374
- [5] *NANO IRON s.r.o.* [online]. [cit. 2011-01-10].
Převzato z: (<http://www.nanoiron.cz>)
- [6] NEUŽIL, L.; MÍKA, V. *Chemické inženýrství I*. 3rd ed. 1998.
ISBN 80-7080-312-6
- [7] *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2011-03-20].
Převzato z: (<http://www.irz.cz>)
- [8] WILKIN, R.T.; MCNEIL, M.S. (2003): *Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage*. Chemosphere 53: 715-725.

7 Přílohy

Příloha A (Fotodokumentace)





Příloha B (Uživatelský návod k vyvinutému softwaru)

Tento návod slouží k popisu funkcí vyvinutého softwaru. Jedná se o program na úpravu dat získaných pomocí sedimentační aparatury. Tedy na úpravu sedimentačních křivek.

Po spuštění programu klikneme na tlačítko „Otevřít“ a vybereme příslušný soubor se záznamy. Importem souboru dochází k odstranění záznamů, které nemají na průběh sedimentační křivky vliv. Míra (procento) této redukce je zobrazena nad tlačítkem „Otevřít“. Po úspěšném importu je křivka vykreslena do grafu. Graf umožňuje přibližování i oddalování. Po levé straně formuláře vidíme seznam jednotlivým bodů grafu ve formátu: hodnota, mezera, čas.

Nyní můžeme přistoupit k jednotlivým úpravám. Zaškrtnutí pole „Zobrazovat původní“ nám umožní současné zobrazení redukované i upravené křivky. Vyplněním hodnoty do kolonky „Konec záznamu v sek.“ nastavíme čas, po který chceme křivku zobrazit a poté i uložit. V případě nastavení začátku máme dvě možnosti. Pokud se rozhodneme pro manuální zadání začátku, postupujeme obdobně jako v případě nastavení konce. Do kolonky „Nastavení začátku v sek.“ vyplníme námi požadovaný čas. V případě autodetekce se program pokusí najít začátek experimentu sám (je nutné, aby byl experiment proveden dle správného postupu, tzn. aby před aplikací suspenze byl na miskou vah vyvinut tlak).

V prostřední části panelu „Úpravy“ se nacházejí dvě pole na zaškrtnutí: „Filtrování otřesů 1“, „Filtrování otřesů 2“. Zaškrtnutím příslušného pole se aktivuje nabídka pod nimi. U obou filtrů je možné nastavit sílu filtrování. Větší síla filtru způsobí více filtrování a a vyfiltrují se tak i menší otřesy. U prvního filtru je možné nastavit, po jaký časový údaj v sekundách se má aplikovat. V případě, že je zapnutý i druhý filtr, aplikuje se od časového údaje, po který se aplikuje první filtr. Pro začátek, tedy strmější část grafu je doporučeno použít slabší filtr (například 5-7). Pro části grafu, ve kterých dochází pouze k pozvolným změnám, je vhodnější použít silnější filtr (například 9).

Poslední nabídkou v panelu úprav je vyhlazení. Nachází se nad tlačítkem „Upravit“ a je zde možnost vyhlazení vypnout nebo zapnout a určit sílu vyhlazení. Vyhlazení významným způsobem ovlivňuje počet záznamů. Větší síla vyhlazení velkou měrou přispívá k redukci počtu záznamů. Avšak je třeba si uvědomit, že na rozdíl od redukce může vyhlazení a filtrování vést ke ztrátě informace, kterou bychom ve výsledném grafu vyžadovali.

Po prvním stlačení tlačítka „Upravit“ se otevírá další nabídka. Můžeme upravená data uložit nebo přímo exportovat do programu Microsoft Excel. Panel pro export slouží k uložení upraveného seznamu hodnot do textového souboru, ve kterém jsou jednotlivé záznamy ukládány po řádcích ve formátu: hodnota, mezera, čas. Dále tu nalezneme tlačítko „Excel“, které otevře sešit Microsoft Excel a upravený seznam hodnot vyplní do jednotlivých buněk.

Nad tlačítky se nacházejí informace o počtu redukováných a upravených záznamů a procentuálně vyjádřená úprava (redukce záznamů), které bylo dosaženo úpravou dat. Nad panelem pro export po pravé straně formuláře je seznam upravených hodnot ve stejném formátu jako seznam redukováných hodnot po straně levé.